

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ФАКУЛЬТЕТ МЕТАЛУРГІЇ

Кафедра металургії

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота / проект

магістра

(рівень вищої освіти)

на тему Розробка раціональної технології  
утилізації марганцевісних відходів

Виконав: студент II курсу, групи МЕТ-18-1нз  
спеціальності 136 "Металургія"

(код і назва спеціальності)

освітньої програми 136 Металургія горних металів

(код і назва освітньої програми)

спеціалізації \_\_\_\_\_

(код і назва спеціалізації)

П.С. Дмитрієв

(ініціали та прізвище)

Керівник доц. к.т.н. доц. Кириченко А.Г.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент доц. к.т.н. доц. Харченко О.В.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя  
2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет Металургії  
Кафедра Металургії  
Рівень вищої освіти Другий (магістерський)  
Спеціальність 136 "Металургія"  
(код та назва)  
Освітня програма 136 Металургія горних металів  
(код та назва)  
Спеціалізація \_\_\_\_\_  
(код та назва)

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Завідувач кафедри Металургії

Ю.Ф. Терновий

«10» 01 2020 року

**З А В Д А Н Н Я**

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ/ПРОЕКТ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Дмитрієв Павлу Сергійовичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи (проекту) Розробка раціональної технології утилізації марганцевісних відходів

керівник роботи к.т.н., доц. Кириченко Олексій Геннадійович

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від «10» вересня 2019 року № 15411-с

2. Строк подання студентом роботи \_\_\_\_\_

3. Вихідні дані до роботи Дослідження технологічних процесів

переробки марганцевісних відходів. Дослідження переробки

відвалених марганцевісних шламів та дрібниці марганцевих

руд. Наукова - технічна література, авторські свідоцтва

ДСУЧ, ТУ.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно

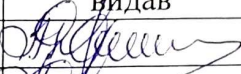
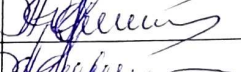
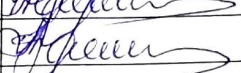

розробити) Розділ 1. Вступ. Розділ 2. Розділ 3

Розділ 4. Висновки. Список використаних джерел.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень

Розділ 1, Розділ 2, Розділ 3, Розділ 4, 15 - креслення

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Розділ 1	доц. Кириченко О.Г.		
Розділ 2	доц. Кириченко О.Г.		
Розділ 3	доц. Кириченко О.Г.		
Розділ 4	доц. Кириченко О.Г.		

7. Дата видачі завдання \_\_\_\_\_

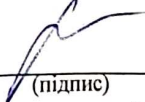
### КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Вступ.	04.09.19-07.10.19	
2	Розділ 1	10.10.19-28.10.19	
3	Розділ 2	28.10.19-05.11.19	
4	Розділ 3	28.10.19-05.11.19	
5	Розділ 4, Висновки	05.11.19-20.11.19	
6	Графічна частина	01.12.19-25.12.19	

Студент  Дми́трієв П.С.  
(підпис) (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту)  Кириченко О.Г.  
(підпис) (ініціали та прізвище)

**Нормоконтроль пройдено**

Нормоконтролер  Башлій С.В.  
(підпис) (ініціали та прізвище)

## Реферат

Розрахунково-пояснювальна записка: 83 с., 29 табл., 19 рис., 30 джерел.

### ШИХТА, АГЛОМЕРАТ, МЕТАЛОКОНЦЕНТРАТ, ФЕРОСИЛКОМАРГАНЕЦЬ, ШЛАК, КВАРЦИТ, КОКС, ПІЧ, ПЛАВКА, РОЗЛИВКА

Тема кваліфікаційної роботи: Розробка раціональної технології утилізації марганецьвмісних відходів.

Мета роботи – дослідження теоретичних основ процесу переробки марганцевих відходів та розробка перспективної технології утилізації марганцевих шлаків та дрібниці марганцевих руд.

У розділі 1 представлено аналіз рудної бази феросплавної промисловості України; надана характеристика сучасного стану марганцеворудної бази феросплавної промисловості України; представлена загальна характеристика технології отримання феросилікомарганцю.

У розділі 2 представлені сучасні технології вилучення сплавів з марганецьвмісних відвальних шлаків поточного виробництва; наведено сучасні методи збагачення марганецьвмісних відвальних шлаків поточного виробництва; досліджено досвід впровадження технології вилучення сплавів з марганецьвмісних відвальних шлаків поточного виробництва.

У розділі 3 проведено Дослідження та розробка технології переробки відвальних марганецьвмісних шлаків; проведена фізико-хімічна оцінка процесів відновлення марганцю і кремнію з відвальних шлаків феросилікомарганцю; представлена характеристика використовуваних в роботі відвальних марганецьвмісних шлаків; проведена розробка ефективного способу огрудкування відвального шлаку металевого марганцю; досліджений процес виплавки феросилікомарганцю з використанням відвальних марганецьвмісних шлаків.

У розділі 4 проведена розробка і дослідно-промислові випробування технології переробки дрібниці марганцевих руд; розроблена технологія виробництва марганцевих окатишів; відпрацьована технологія виробництва марганцевих окатишів із застосуванням глини і коксика; досліджені технологічні

параметри виплавки феросилікомарганцю з використанням окатишів з дрібниці марганцевої руди.

Розроблена технологія рекомендується для дослідно-промислових випробувань в феросплавних цехах України.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
1. РУДНА БАЗА ФЕРОСПЛАВНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ УКРАЇНИ.....	13
1.1. Характеристика сучасного стану марганцеворудної бази феросплавної промисловості України.....	13
1.2. Загальна характеристика технології отримання феросилікомарганцю.....	17
1.2.1. Фізико-хімічні основи процесів, що протікають при виплавці феросилікомарганцю.....	18
1.2.2. Загальні положення технології виплавки феросилікомарганцю.....	21
2. СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИЛУЧЕННЯ СПЛАВІВ З МАРГАНЕЦЬВМІСНИХ ВІДВАЛЬНИХ ШЛАКІВ ПОТОЧНОГО ВИРОБНИЦТВА.....	25
2.1 Сучасні методи збагачення марганецьвмісних відвальних шлаків поточного виробництва.....	25
2.2 Досвід впровадження технології вилучення сплавів з марганецьвмісних відвальних шлаків.....	31
3. ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ВІДВАЛЬНИХ МАРГАНЕЦЬВМІСНИХ ШЛАКІВ.....	39
3.1. Фізико-хімічна оцінка процесів відновлення марганцю і кремнію з відвальних шлаків феросилікомарганцю.....	39
3.2. Характеристика використовуваних в роботі відвальних марганецьвмісних шлаків.....	45
3.3. Розробка ефективного способу огрудкування відвального шлаку металевого марганцю.....	48
3.3.1. Вибір способу огрудкування.....	48
3.3.2. Огрудкування відвального шлаку металевого марганцю методом обкочування.....	48
3.3.3. Методика проведення дослідів.....	51
3.3.4. Визначення оптимального кута нахилу тарелі гранулятора.....	52
3.3.5. Визначення оптимального способу і місця подачі води.....	53
3.3.6. Отримання окатишів з шлаку металевого марганцю без зміцнюючих	

добавок.....	53
3.3.7. Отримання окатишів з шлаку металевого марганцю із застосуванням зміцнюючих добавок.....	54
3.4. Дослідження процесу виплавки феросилікомарганцю з використанням відвальних марганецьвмісних шлаків.....	56
<b>4. РОЗРОБКА І ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВІ ВИПРОБУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ДРІБНИЦІ МАРГАНЦЕВИХ РУД.....</b>	<b>62</b>
4.1 Розробка технології виробництва марганцевих окатишів.....	62
4.2 Відпрацювання і дослідно-промислові випробування технології виробництва марганцевих окатишів із застосуванням глини і коксика.....	66
4.3 Дослідження з розробки технологічних параметрів виплавки феросилікомарганцю з використанням марганцевих окатишів і кам'яного вугілля.....	70
4.4 Дослідно-промислові випробування технології виплавки феросилікомарганцю з використанням окатишів з дрібниці марганцевої руди...	76
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>79</b>
<b>ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....</b>	<b>81</b>

## ВСТУП

**Актуальність проблеми.** Національною програмою розвитку гірничо-металургійного комплексу України до 2020 року передбачається входження чорної металургії України в світовий ринок і закріплення на ньому шляхом створення власної високоякісної і конкурентоспроможної металопродукції [1]. Виконання поставлених завдань в феросплавній підгалузі впритул пов'язано з такими питаннями:

- розробка і впровадження нових енергозберігаючих, ресурсозберігаючих і природоохоронних технологій;
- пошук нових технологічних рішень, пов'язаних з поліпшенням якості металопродукції;
- оптимізація основних параметрів і роботи пічних агрегатів; вдосконалення процесів підготовки сировинних матеріалів до плавки з одночасним поліпшенням їх металургійних якостей;
- проведення комплексної автоматизації технологічних процесів, і ряд інших.

Якість сталі і виготовлених з неї виробів залежить не тільки від якості шихтових матеріалів (металевий лом, чавун, залізна руда) або дотримання технологічного регламенту того чи іншого металургійного переділу, але і від якості феросплавів, використовуваних при розкисленні, легуванні або модифікації сталі.

Феросплавна промисловість України виробляє більше 70 різних видів і марок простих і складних феросплавів, в які окремо або в поєднанні входять близько 25 елементів, умовно званих феросплавними. Найбільш поширеними і масовими є марганцеві феросплави.

Україна є основним тримачем запасів марганцевих руд в Євроазіатському регіоні. На її території зосереджено понад 12% світових запасів руди [2]. Основна частина марганцевих руд, що добуваються на території України, представлена низькосортними окисними мінералами з високим вмістом домішок і високим вмістом марганцю - до 27% і карбонатними з вмістом марганцю до 20% і високим



вмістом фосфору. Це знижує металургійну цінність вітчизняних марганцевих руд і, на відміну від багатьох руд зарубіжних родовищ, не дозволяє використовувати їх без попереднього збагачення.

У міру становлення і розвитку нових ринкових відносин все відчутніше стають труднощі з виробництвом високоякісних марганцевих сплавів, одержуваних з використанням вітчизняної сировини.

Це стало особливо помітно в останні роки, коли феросплавні заводи почали нарощувати випуск низькофосфористих марок силікомарганцю і феромарганцю (з вмістом фосфору менше 0,35%). Виробництво таких марок феросплавів стало ускладнене або неможливе через підвищений вміст фосфору в них. Тому перед виплавою сплавів зі зниженим вмістом фосфору вихідну сировину попередньо необхідно піддавати дефосфорації.

Найбільш масовим сплавом серед марганцевих феросплавів є феросилікомарганець. Феросилікомарганець є комплексний розкислювач, широко використовуваний при виплавці різних марок сталі в кисневих конвертерах, електричних і мартенівських печах. Найчастіше, підвищення якості сталі, досягається при використанні в якості розкислювача феросилікомарганцю замість феросиліцію і феромарганцю, що обумовлює високі темпи нарощування обсягу виробництва силікомарганцю.

З огляду на сучасний стан виробництва марганцевих феросплавів і тенденції помітного погіршення якості марганецьвмісної сировини в Україні при безперервному зростанні потреби у виробництві низькофосфористих (до 0,35% фосфору) марок сплавів, в тому числі і феросилікомарганцю все більш стає актуальним питання про вдосконалення вже існуючої технології виплавки силікомарганцю.

Як зазначалося вище, традиційна технологія виробництва феросилікомарганцю, передбачає використання в шихті агломерату в суміші з марганцевими концентратами I - II сортів, дозволяє виплавляти сплав з вмістом фосфору лише більш 0,43% [3].

Одним з варіантів вирішення даного питання є добавка в шихту малофосфористого шлаку. Використання цього способу дозволяє виплавляти

феросилікомарганець з вмістом фосфору до 0,1%. Однак слід врахувати, що подшихтовка навіть незначних кількостей малофосфористого шлаку істотно знижує техніко-економічні показники виробництва силікомарганцю, а відповідно і збільшує його собівартість.

У зв'язку з цим можна вважати перспективним видом марганцевої сировини відвальні марганцевмісні шлаки (від виробництва феросилікомарганцю і металевого марганцю), що містять до 24% марганцю і 0,012% фосфору. Використання такої сировини дозволить не тільки спростити технологію отримання малофосфористого феросилікомарганцю, але також збільшити наскрізне витягання марганцю і оптимально вирішити питання утилізації відвальних шлаків.

Іншим не менш важливим та актуальним питанням є залучення у виробництво некондиційної за фракційним складом дрібниці марганцевих руд, яка утворюється на стадії видобутку, транспортування і збагачення. Особливо це характерно для висококремнистих окислених руд, які мають низьку міцність і складають основну масу видобуваються на сьогоднішній день руд. У зв'язку з цим пошук і розробка раціональних способів огрудкування і металургійної переробки таких руд є актуальними.

Тому основним завданням роботи було проведення аналізу сучасного стану утилізації марганецьвмісних шлаків та дрібниці марганцевих руд і встановлення перспективних шляхів їх використання.

**Мета роботи.** Розробка раціональних технологій огрудкування марганецьвмісних шлаків та дрібниці марганцевої висококремнистої руди і виплавки феросилікомарганцю з використанням марганцевих окатишів.

**Завдання роботи** – на основі фізико-хімічних досліджень розробити технологічні передумови утилізації марганецьвмісних шлаків та дрібниці марганцевої висококремнистої руди. Це дозволить в значній мірі знизити витрату марганцевої сировини та покращити екологічну обстановку.

Дана задача буде вирішуватися за рахунок сучасних засобів та методів аналізу та експериментальних підходів.

Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно було вирішити такі **завдання:**

1. дослідження фізико-хімічних, фізико-механічних властивостей вихідної сировини;
2. розробка технології огрудкування марганецьвмісних шлаків та дрібниці марганцевих руд класу 0-5 мм з використанням сполучного матеріалу і відновника без попереднього здрібнення;
3. розробка технології виробництва феросилікомарганцю з використанням марганцевих окатишів.

**Об'єкт дослідження** – технологія утилізації марганецьвмісних відходів.

**Предмет дослідження:** закономірності і механізми фізико-хімічних процесів технології утилізації марганецьвмісних відходів.

**Методи досліджень:** хімічний аналіз, мікроскопічний аналіз, гранулометричний аналіз, мікроструктурний аналіз, механічні випробування зразків.

**Наукова новизна:**

1. Визначені та вивчені значення енергії активації процесів, що протікають при нагріванні марганцевих відходів і суміші їх з відновниками і сполучною добавкою. Показано, що в присутності сполучною добавки і відновників у вигляді коксу і вугілля, термічні процеси протікають з меншими енергетичними затратами.

2. Визначено, що обкочування шихти перед електроплавкою має істотну перевагу перед іншими методами підготовки. Впровадження обкочування в промислових масштабах, безумовно, підвищить техніко-економічні показники процесу виплавки марганцевих сплавів в електропечах.

3. Встановлені закономірності зміни фазового складу марганцевих окатишів при нагріванні і його зв'язок з якісними показниками огрудкованої сировини.

**Практичне значення:**

1. Розроблена перспективна технологія, що забезпечує переробку марганецьвмісних відходів.

2. На підставі виконаних досліджень створена ефективна технологія

огрудкування марганецьвмісних шлаків та дрібниці марганцевої руди (фракції 0-5 мм) з використанням відновника і сполучного матеріалу.

3. Розроблена технологія виробництва феросилікомарганцю з використанням в шихті марганцевих окатишів при частковій заміні (до 30%) коксового горішка високозольним вугіллям, яка успішно пройшла промислові випробування.

**Апробація результатів роботи.** Результати досліджень, включених в кваліфікаційну магістерську роботу, доповіли на: XXIV науково-технічній конференції студентів, магістрантів, аспірантів и викладачів ЗНУ. *Металургія та енергозбереження як основа сучасної промисловості. Том I.* (Запоріжжя, 2019); наукових семінарах кафедри металургії Запорізького національного університету.

### **Публікації**

Основні результати роботи викладені в збірці магістерських робіт і тезах конференцій.

### **Структура и об'єм роботи**

Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел з 30 найменувань, викладена на 83 сторінках машинописного тексту, включаючи 19 рисунків, 29 таблиць.

# 1 РУДНА БАЗА ФЕРОСПЛАВНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ УКРАЇНИ

## 1.1. Характеристика сучасного стану марганцеворудної бази феросплавної промисловості України

Світові континентальні розвідані запаси марганцевих руд оцінюються на сьогоднішній день в 17,6-18,0 млрд. тонн при їх розподілі по регіонах планети наступним чином, %: Африка (ПАР, Габон, Гана) - 80,6, в т.ч. ПАР - 77,3; Австралія - 2,4; Америка (Бразилія, Мексика) - 2,9; Україна - 12,6; інші регіони (Китай, Індія та ін.) - 1,5 [4].

Чималі запаси марганцевої сировини України представлені різними типами руд (оксидними, карбонатними, змішаними). Відмінною особливістю марганцевих руд вітчизняних родовищ є відносно невисокий вміст марганцю і підвищена концентрація фосфору і кремнезему (табл.1.1) [5], що не дозволяє, на відміну від зарубіжних родовищ, використовувати сировину без попередньої підготовки - збагачення.

Таблиця 1.1 - Усереднені хімічні склади марганцевих руд основних родовищ України

ГЗК, шахта, кар'єр	Масовий вміст, %								
	Mn	MnO <sub>2</sub>	MnO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P	ппп
ЦГЗК, Олександрівський кар'єр	16,9	2,88	19,50	35,4	4,96	6,86	2,30	0,147	19,8
ЦГЗК, Шевченківський кар'єр	25,0	33,00	5,29	36,4	4,86	2,70	1,92	0,170	11,3
ЦГЗК, Запорізький кар'єр	24,7	33,10	4,90	35,3	4,78	2,74	2,26	0,166	12,0
ЦГЗК, Богданівський кар'єр	23,3	30,80	4,90	35,3	5,39	3,62	2,20	0,155	12,5
МГЗК, Басанівський кар'єр	26,8	34,40	6,54	35,5	3,09	1,24	1,54	0,144	9,4
МГЗК, Грушевський кар'єр	20,3	8,27	19,60	38,6	4,10	6,26	2,14	0,153	19,6
ТГЗК, шахта	17,2	0,16	22,10	32,8	4,84	7,77	2,29	0,204	21,8

Основне завдання процесу збагачення полягає в максимальному відділенні від основних марганецьвмісних мінералів порожньої породи, так званих хвостів. Всі методи збагачення засновані на різних механічних, фізичних і фізико-механічних властивості мінералів руди, а вибір їх для кожного конкретного випадку визначається ефективністю і економічною доцільністю. Технологічна схема збагачення оксидних марганцевих руд представлена на рисунку 1.1.

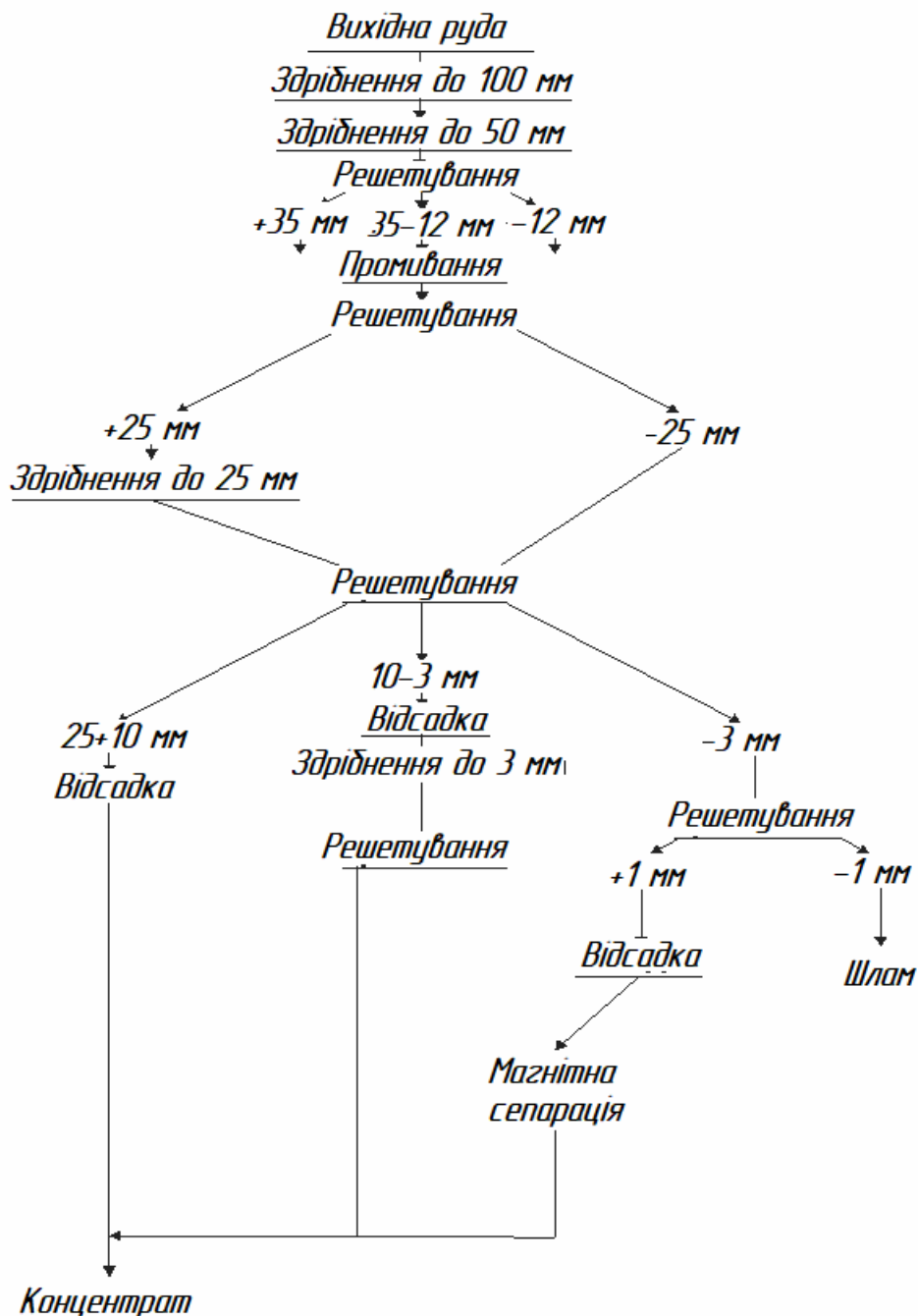


Рисунок 1.1 - Схема збагачення марганцевої руди

В даний час видобуток марганцевої руди в нашій країні здійснюється в основному на Нікопольському родовищі відкритим і шахтним способами. На базі

цього родовища діють два найбільших гірничо-збагачувальні комбінати: Покровський (Орджонікідзевський) в складі семи кар'єрів, трьох збагачувальних і однієї агломераційної фабрики і Марганецький в складі двох кар'єрів, семи шахт і двох збагачувальних фабрик.

Хімічний склад концентратів, вироблених цими ГЗК, представлений в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 - Повний хімічний склад марганцевих концентратів з руд основних родовищ України

Найменування і сорт концентрату	Вміст, %										
	Mn	MnO <sub>2</sub>	MnO	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Нікопольське:											
Оксидний I сорт	44,0	48,3	17,4	13,7	3,2	1,3	1,5	1,9	0,19	0,4	1,0
Оксидний ІБ сорт	42,0	46,0	16,7	15,4	3,3	1,4	1,7	2,2	0,19	0,4	1,2
Оксидний II сорт	36,8	38,5	16,2	20,7	3,9	1,8	1,7	2,6	0,19	0,4	1,5
Карбонатний I сорт	31,0	19,3	24,3	19,2	7,3	1,5	2,5	2,5	0,18	0,9	0,9
Великотокмацьке											
Оксидний I сорт	43,1	56,6	9,5	12,0	2,8	2,1	1,7	5,1	0,22	0,4	1,8
Оксидний II сорт	38,4	44,6	13,2	17,5	3,9	1,3	1,8	2,6	0,22	0,4	1,7
карбонатні:											
+ 10мм	27,2	0,5	34,7	10,6	13,1	1,7	2,6	5,0	0,20	0,3	0,5
10-0мм	28,4	1,4	35,5	14,0	9,6	1,5	1,6	2,3	0,19	0,2	0,4

У свою чергу, товарні концентрати за фракційним складом не постійні і містять високу частку дрібних фракцій (менше 8 мм) малопритатних для використання в рудовідновних печах.

Сума відповідних для плавки фракцій концентрату I сорту становить близько 28%, а II сорту - 18%. Ще більш дрібний гранулометричний склад має концентрат пінної сепарації і флотації. Концентрат фракції 0,2-8мм дуже невеликий і не може бути ефективно використаний в якості компонента шихти без попереднього огрудкування.

В даний час основним і найбільш освоєним методом огрудкування марганцеворудної сировини на Україні є агломерація. Слід зазначити, що частка карбонатної сировини в аглошихті постійно збільшується і в даний час наближається до 50% [6] Відповідно зростає питомий вміст фосфору в аглошихті і силікомарганці.

Крім того, при виробництві висококремнистого передільного силікомарганцю і рафінованих марганцевих сплавів застосовують малофосфористий високомарганцевистий шлак. Виплавку такого шлаку ведуть періодичним процесом печак, що нахилиються, з магнезитової футеровкою потужністю 5 МВА або безперервним процесом в закритих печак потужністю 16,5 МВА. Основні вимоги, що пред'являються до малофосфористого шлаку, представлені в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3 - Склад марганцевого малофосфористого шлаку

Марка	Масова частка, %		призначення
	Mn (не менше)	P (не більше)	
МФШ-А	41	0,012	Для виробництва низькофосфористого феромарганцю і металевого марганцю
МФШ-Б	40	0,015	Для виробництва граничного силікомарганцю
МФШ-В	40	0,019	Для виробництва низькофосфористого силікомарганцю
МФШ-Г	30	необмежено	те ж

Характеристика деяких марганцевих продуктів, вироблених на зарубіжних підприємствах, представлена в таблиці 1.4.

Таблиця 1.4 - Характеристика деяких марганцевих продуктів, вироблених на зарубіжних підприємствах

Країна постачальник	Вміст основних компонентів, %			
	Mn	Fe	SiO <sub>2</sub>	P
Австралія	51,0	3,3	6,8	0,09
ПАР	51,6	8-11	3-5	0,04
Бразилія	49,0	5,5	2,5	0,09
Габон	51,0	2,9	2,6	0,1
Індія	48	7,0	12,0	0,15



Як видно з представлених даних, вітчизняні руди відрізняються невисоким вмістом марганцю і високим вмістом кремнезему і фосфору. Крім того, останнім часом все помітніше стає тенденція до подальшого погіршення якості вітчизняної марганецьрудної сировини. Таким чином, для використання вітчизняних концентратів при виробництві низькофосфористих марок феросплавів необхідна їх попередня дефосфорація.

Руди зарубіжних родовищ відрізняються високим вмістом марганцю і низьким вмістом домішок, і перш за все фосфору. Такі руди можна використовувати у виробництві низькофосфористого феромарганцю без будь-якої попередньої підготовки. Але такі руди мають досить високу вартість.

Однак слід зазначити ще один дуже важливий момент. При існуючих способах виплавки марганцевих сплавів з досить багатих руд і концентратів утворюється велика кількість шлаків, з якими несеться від 10 до 30% всього марганцю, заданого з шихтою. В даний час ці шлаки практично не використовуються і є відвальними.

Тим часом, запаси багатих марганцевих руд в нашій країні поступово зменшується і все гостріше стає питання про використання бідних руд (карбонатних і оксидних) з низьким вмістом марганцю (25-27%) при високому вмісті в них фосфору (0,2% і більше). Тому відвальні шлаки, що містять 16-22% марганцю і 0,005-0,03% фосфору, які в даний час викидаються на звалище, можуть бути використані для отримання з них марганцевих сплавів. Використання протягом року відвальних шлаків товарного феросилікомарганцю і металевого марганцю тільки на Запорізькому заводі феросплавів дозволило б вивільнити близько 30 тис. тонн марганцевого концентрату з вмістом марганцю близько 40%. [7].

## **1.2. Загальна характеристика технології отримання феросилікомарганцю**

Феросилікомарганець є комплексний розкислювач, широко використовуваний при виплавці сталі в кисневих конвертерах, електричних і мартенівських печах. Підвищення якості сталі, досягається при використанні

феросилікомарганцю замість феросиліцію і феромарганцю, обумовлює і високі темпи нарощування обсягу виробництва феросилікомарганцю.

Феросилікомарганець (за новою термінологією згідно ДСТУ - 3548-97 феросилікомарганець) - це феросплав, основою якого є марганець з масовою часткою не менше 60%, кремній з масовою часткою від 10 до 35% і фосфор, сірка і вуглець з обмеженими верхніми значеннями масових часток .

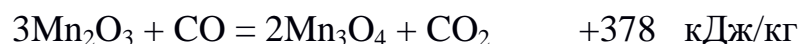
Залежно від масової частки фосфору феросилікомарганець поділяють на групи А і Б, а за розмірами шматків - на класи крупності: 1,2,3,4,5 та 6 (нефракціонований). Марочний хімічний склад феросилікомарганцю представлений в таблиці 1.5.

Таблиця 1.5 - Вимоги до хімічного складу феросилікомарганцю по ДСТУ - 3548-97

Марка основи сплаву	Масова частка елемента в процентах					
	кремнію	марганцю, не менше	вуглецю	фосфору		сірки
				А	Б	
не більше						
МнС25	25,0 - 35,0	60,0	0,5	0,05	0,25	0,03
МнС22	20,0 - 25,0	65,0	1,0	0,10	0,35	0,03
МнС17	15,0 - 20,0	65,0	2,5	0,10	0,60	0,03
МнС12	10,0 - 15,0	65,0	3,5	0,20	0,60	0,03

1.2.1. Фізико-хімічні основи процесів, що протікають при виплавці феросилікомарганцю

Застосування марганцевої руди (концентрату, агломерату), залізної руди, коксу, кварциту, обумовлює різноманіття хімічних реакцій у ванні печі. Вищі оксиди марганцю  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$  і  $Mn_3O_4$ , а також  $Fe_2O_3$  і  $Fe_3O_4$  відновлюються окисом вуглецю в верхніх горизонтах печі по реакціях:



З наведених реакцій видно, що реакції відновлення вищих оксидів марганцю і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  є екзотермічні процеси.

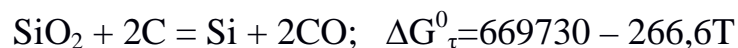
Феросилікомарганець є складним сплавом системи Mn - Si - Fe - C. У розплавах цієї системи в міру збільшення вмісту кремнію знижується розчинність вуглецю в них, що пояснюється більш високою термодинамічної міцністю силіцидів в порівнянні з карбідами марганцю. Внаслідок більшої термодинамічної міцності зв'язків Mn - Si, ніж Mn - C, при збільшенні добавок кремнію відбувається розрив менш міцних зв'язків Mn - C з виділенням вуглецю у вигляді вільного графіту або карбіду.

Крім того, фосфор практично не розчиняється в силіциді [8]. Тому в висококремністих структурних складових промислового феросилікомарганцю виявлена залежність зниження фосфору в порівнянні з високовуглецевими фазами.

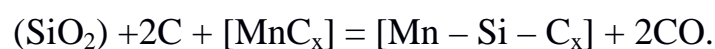
Закис марганцю, що утворюється в ванні печі як продукт розвитку реакцій відновлення вищих оксидів марганцю, може бути відновлена до металу (карбіду) тільки твердим вуглецем по реакції:



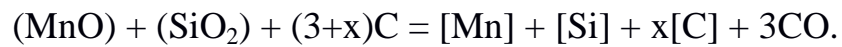
У зоні високих температур помітний розвиток отримує реакція відновлення кремнезему. Наявність металевого розплаву термодинамічно полегшує процес відновлення кремнію:



і утворення феросилікомарганцю, що може бути описано хімічної схемою



Теоретична температура початку перебігу цієї реакції визначається вмістом кремнію в сплавi. У загальному вигляді процес отримання феросилікомарганцю можна уявити сумарною реакцією



При аналізі відновних реакцій виплавки феросилікомарганцю з різним вмістом кремнію слід мати на увазі, що до 23,5% кремнію рівноважної фази з цими сплавами є графіт, тоді як при вмісті кремнію більш 23,5% - тільки карбід кремнію [9]. Якщо в локальних зонах ванни печі і створюються умови відновлення  $\text{SiO}_2$  кварциту до карбіду кремнію, то в контактi з металевою фазою (розплавом феросилікомарганцю марок МнС10 - МнС20)  $\text{SiO}_2$  нерівноважний карбід кремнію руйнується.

Ймовірно, що підвищення концентрації кремнію в сплавi досягається завдяки відновленню кремнію на межі поділу фаз оксидний насичений кремнеземом шлаковий розплав - вуглецевий відновник, а також внаслідок взаємодії вуглецю, розчиненого в перших краплях сплаву, з  $\text{SiO}_2$  за схемою:



Аналіз багатокомпонентної шлакової системи при виплавці феросилікомарганцю показує, що масовий вміст у шлаку 46 - 48%  $\text{SiO}_2$  близький до насичення і є оптимальним.

Закристалізовані сплави складів, відповідних промисловим маркам МнС10 - МнС20, містять різну кількість карбосиліциду і силікокарбіду (фази Новотного), що і визначає різний рівень концентрації вуглецю в феросилікомарганці відповідних марок. У висококремністому феросилікомарганцю МнС26 основною структурною складовою є фаза Новотного, рівноважна концентрація вуглецю в якій при 23,5% кремнію становить 0,16%.

### 1.2.2. Загальні положення технології виплавки феросилікомарганцю

Однією з головних технологічних задач процесів отримання феросилікомарганцю є створення умов досягнення максимально можливого економічно ефективного корисного вилучення марганцю в сплав, тобто зменшення його втрат з відвальних шлаком і в ульот. Останнім часом спостерігається тенденція до погіршення марганецьвмісних сировини, що робить скрутним виробництво якісних марганцевих феросплавів без погіршення техніко-економічних показників плавки.

Феросилікомарганець виплавляють в рудовідновних печах безперервним процесом. При цьому ванна печі постійно наповнена шихтою, а в міру її плавлення, відновлення і випуску продуктів плавки шихта поступово опускається, а в піч завантажуються нові порції матеріалів (через отвори в склепінні по спеціальним труботічкам).

Шихта для виплавки феросилікомарганцю містить багатомінеральні матеріали (марганцевий агломерат, концентрат, малофосфористий шлак, залізну руду, кокс, кварцит і ін.), Тому температура появи рідкої фази в шихті визначається температурою плавлення найбільш легкоплавкого мінералу або сполук, що утворюються ще в твердому стані. У марганецьвмісних компонентах шихти в результаті взаємодії  $\text{SiO}_2$  і  $\text{MnO}$  шлак утворюється вже на незначній глибині від поверхні шихти в стовпі шихтових матеріалів. У цьому випадку відновлення оксидів провідного елементу вуглецем відбувається в основному з рідкого розплаву (шлаку).

При виплавці феросилікомарганцю печі працюють в так званому бездуговому режимі, тобто в основному як печі опору. При цьому електроди занурені в шлак (розплав), де в місцях контакту поверхні електродів і шлаку внаслідок значних місцевих підвищень температури утворюються невеликі за розміром газові порожнини і виникають і зникають мікродуги. Відсутність потужних дуг при виплавці феросилікомарганцю благотворно впливає на показники процесу, так як надмірне підвищення температури внаслідок аномально високої пружності пари марганцю може привести до значних втрат марганцю за

рахунок його випаровування. Розподіл елементів між продуктами плавки феросилікомарганцю приведений в таблиці 1.6.

Таблиця 1.6 - Розподіл елементів між продуктами плавки феросилікомарганцю, %

елемент	У сплаві	У шлаку	В ульот
Марганець	75	13	12
кремній	40	50	10
фосфор	80	4	16

Для забезпечення вмісту 17 - 20% кремнію в сплаві шлаки феросилікомарганцю повинні мати насичену концентрацію кремнезему. Тому відвальні шлаки феросилікомарганцю мають наступний хімічний склад, %: 49 - 50  $\text{SiO}_2$ , 12,2 - 14  $\text{CaO}$ , 2,9 - 3,1  $\text{MgO}$ , 13,4 - 15,3  $\text{Mn}$ , 0,002 - 0,003  $\text{P}$ , 0,5 - 0,6  $\text{S}$ , 7,2 - 8  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Оптимальна основність шлаку знаходиться в межах 0,25 - 0,35.

Феросилікомарганець виплавляється безперервним процесом в рудовідновних прямокутних закритих електропечах типу РПЗ - 48, РПЗ-63ІІ, РПЗ - 63 і РПЗ – 63М2 (трансформатори потужністю 63 МВА) і круглих закритих печах типу РКЗ - 16,5 (потужність трансформатора 16,5 МВА), а також в круглих герметичних печах РКГ - 75 (трансформатори потужністю 81 МВА). Всі рудовідновні електропечі обладнані безперервними електродами, що самообпалюються, застосування яких забезпечує безперервність технологічного процесу без зупинок печей на нарощування електродів.

Робочі кінці електродів, занурені у шихту, знаходяться від поду на відстані 900 - 1200 мм. Тиск газу під склепінням становить 2,8 - 5,0 Па при  $750^\circ\text{C}$ , а температура газу в газоході - не вище  $300^\circ\text{C}$ . Допустимий вміст водню в газі не вище 8% і кисню менше 1%. Кількість утвореного колошникового газу для печей типу РПЗ і РПГ становить приблизно  $8000 \text{ м}^3/\text{год}$ . При пониженому вмісті кремнію в сплаві склад шихти коригується добавкою кварциту з коксом, а в разі підвищеної концентрації кремнію - марганцевого концентрату з коксом. Випускають сплав і шлак через 2,5 год. роботи печі. Ковші для прийому сплаву

місткістю 8м<sup>3</sup> футерують шамотом і кремнеземистим набиванням. Шлак випускають в сталеві чаші місткістю 11м<sup>3</sup>. Тривалість випуску 20-40 хв. Перед розливанням сплаву зливають шлак з ковша так, щоб виключити втрати феросилікомарганцю. Шлак що залишився в ковші над металом, загущують піском з метою запобігання потрапляння погано видаленого кислого шлаку в злитки сплаву при розливанні. Основні параметри виробництва товарного феросилікомарганцю на Нікопольському заводі феросплавів (НЗФ) наведені нижче:

Вміст, %:

Mn в агломераті	39,9
P в агломераті	0,24
Si в сплаві	18,44
P в сплаві	0,48
Витрата марганцевого агломерату, кг / баз.т (48%).	2221
Витрата, кг / баз.т:	
Відновлювача	498
Кварціту	448
Витрата електроенергії, кВт·г / баз.т	4302
Витяг марганцю в сплав, %	79,5
Витяг кремнію в сплав, %	37,6
Витяг фосфору в сплав, %	86

Як видно, використання в шихту на виплавку феросилікомарганцю тільки марганцевого агломерату не дозволяє виплавляти феросилікомарганець з вмістом фосфору менше 0,4%.

У сучасній ситуації, коли якість марганецьвмісної сировини помітно погіршується, а необхідність у виробництві низькофосфористих (до 0,35% фосфору) марок феросилікомарганцю все більше зростає, стає актуальним питання про вдосконалення вже існуючої технології виплавки феросилікомарганцю. Як зазначалося вище, дана технологія, яка передбачає використання в шихту агломерату з високосортних марганцевих концентратів, дозволяє виплавляти сплав з вмістом фосфору лише більш 0,43%.

Одним з варіантів вирішення даного питання є добавка в шихту малофосфористого шлаку, який попередньо виплавляється в рудовідновних печах з концентратів 2-го сорту. Введення цього заходу дозволяє отримувати феросилікомарганець з низьким вмістом фосфору (аж до 0,05 - 0,1%). Однак слід врахувати, що подшихтовка навіть незначних кількостей малофосфористого шлаку значно погіршує техніко-економічні показники виробництва феросилікомарганцю і підвищує собівартість продукції.



## 2 СУЧАСНІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИЛУЧЕННЯ СПЛАВІВ

### 3 МАРГАНЕЦЬВМІСНИХ ВІДВАЛЬНИХ ШЛАКІВ ПОТОЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

#### 2.1 Сучасні методи збагачення марганецьвмісних відвальних шлаків поточного виробництва

У відвальних і поточних шлаках виробництва силіко- і феромарганцю вміст Mn становить 15-22%. По складу марганцевмісні шлаки являють собою суміш (% мас.) шматків металу (4), шлаку (80), зростків шлаку з корольками сплаву (~ 13) і краплевидних корольків сплаву (~ 3).

В даний час для отримання марганцевих сплавів з відвальних і поточних марганецьвмісних шлаків застосовуються в основному такі технології: гідравлічне відсадження, пневматична та рентгенорадіометрична сепарація.

Слід зауважити, що з-за малої різниці в магнітній сприйнятливості застосування магнітної сепарації неефективно.

#### *Витяг марганцевих сплавів з відвальних і поточних шлаків методом гідравлічного відсадження і пневматичної сепарації*

Технологія гравітаційної гідравлічної відсадки пневматичної сепарації відвальних і поточних марганецьвмісних шлаків ґрунтується на подвійній різниці в щільності сплавів і шлаків, що забезпечує високу ефективність розділення продуктів за допомогою пульсації (до 95% вилучення сплавів в фракцію). Оскільки всі гравітаційні сепаратори працюють тим ефективніше, чим менше розброс фракцій за складом, вихідний матеріал, як правило, ділиться на дві фракції (1-5 (6) мм і 5 (6) -25 мм) і сепарується на окремих установках.

Сучасні відсаджувальні двокамерні машини APIC Yig компанії «Бейтман Тітако», керовані ЕВМ фірми APIC Yig, забезпечують виділення сплаву, промпродукта і шлаку з вихідних шлаків з наступним здрібненням промпродукту, його відсаджів з дрібною фракцією шлаку і обробкою в спіральних чотирьохстадійних сепараторах і гідроциклонах з видаленням хвостів для

подальшої утилізації [10] .

Сепаратор складається з первинної спіралі, спіралі очищення, спіралі повторної очистки та спіралі відходів.

Верхній продукт знешламлюючого циклону, що подає матеріал на спіральний сепаратор, надходить в згущувач, а нижній продукт згущувача насосами перекачується в шламонакопичувач (рис. 2.1). Витягання сплаву є ефективним для матеріалу з розміром часток більше 500 мікрон.

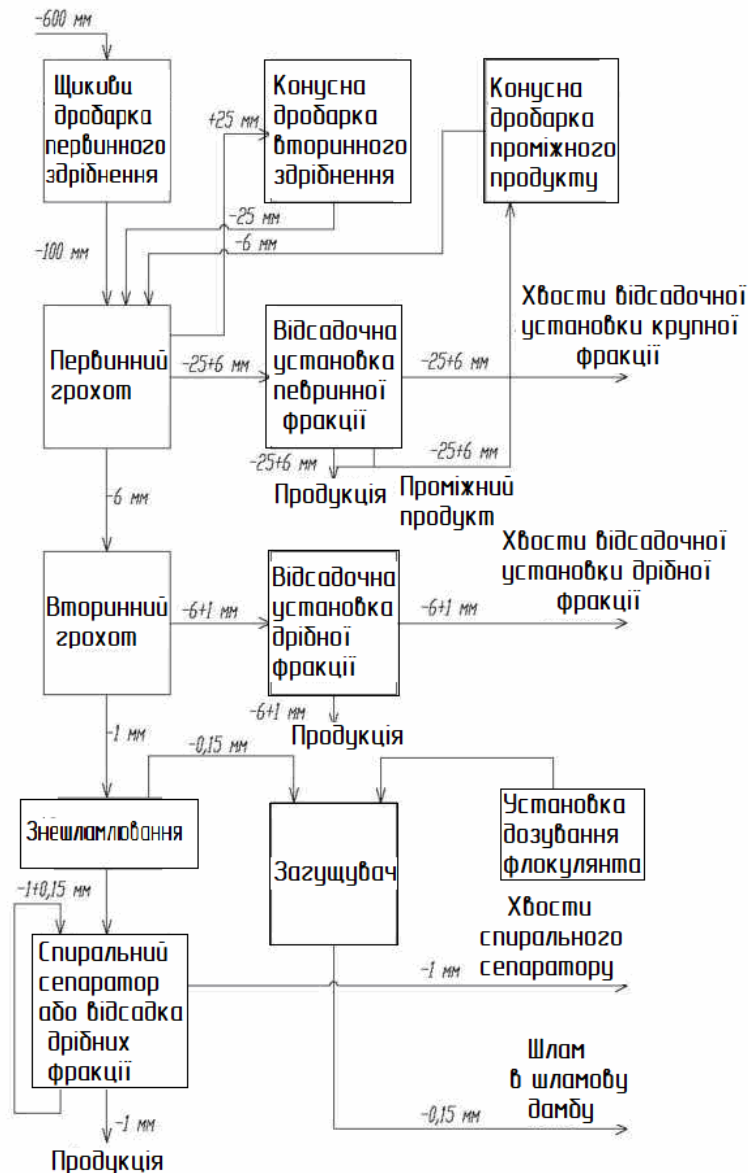


Рисунок 2.1 - Блок-схема дроблення, гідравлічної відсадки і переробки в спіральних класифікаторах (шлюзах) зі згущенням шламу з отриманням сплаву із марганецьвмісних відвальних шлаків

В даний час компанією «Бейтман Тіако» побудовано вісім великих заводів по вилученню сплавів із шлаку продуктивністю по шлаку від 10 т/год і більш,

шість з яких - по вилученню ферохрому. На деяких з побудованих заводів була вирішена проблема переробки змішаних (неоднорідних) шлакових відвалів, що містять низько- і високовуглецевий ферохром, феросилікохром і феромарганець [11].

Інститутом «Механобрчермет» в 1982 р на Чкаловській збагачувальній фабриці Покровського (Орджонікідзевського) ГЗКа методом гідравлічного відсадження була отримана партія металоконцентрату з доставленого з Нікопольського заводу феросплавів (НЗФ) відвального шлаку (розмір - менше 20 мм, маса - 853 т) виробництва силікомарганцю. Усереднений хімічний склад даного шлаку наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 - Усереднений хімічний склад шлаку, отриманого на НЗФ при виробництві силікомарганцю

Найменування відвального шлаку	Хімічний склад, % мас.								
	C	Mn	Si	S	FeO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O
Шлаки виробництва силікомарганцю з включеннями одиничних корольків і тонких включень силікомарганцю	0,24	19,4	22,2	14	0,7	11,3	8,3	4,7	3,5

Вміст хімічно пов'язаного марганцю в виробництві силікомарганцю без включень сплаву не перевищував 13%. Гідравлічна відсадка дрібних фракцій (0-5 мм) проводилася на відсадочній машині ОМРМ-8, великих класів (5-20 мм) - на відсадочній машині МОБК-80.

Хімічний склад металоконцентрату на виході (9,9%),% мас.: Mn - 56,4 (в тому числі металевої частини - 50); Si -15,6; MgO - 0,7; P-0,38; C-1,87; CaO-3,8; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,6; S-0,19.

Як показав рентгеноструктурний аналіз зразків відвальних шлаків, силікомарганець в шматках і в корольках представлений хімічною сполукою Mn<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> вихід сумарних хвостів становив 90,1% при добуванні марганцю - 71,2% і його вміст -15,3%.

Інститутом ВАТ «Діпромашвуглезбагачення» спільно з ТОВ «ЕТМАС» виконані лабораторні та дослідно-промислові випробування гідравлічної відсадки відвальних марганецьвмісних шлаків ВАТ «Краматорський металургійний завод» з визначенням оптимального фракційного складу шлаку, режиму роботи відсадної

машини і співвідношення твердого до рідкого.

Принцип роботи пневматичного сепаратора заснований на гравітаційному поділі сплаву і шлаку за рахунок різної щільності в киплячому шарі, що створюється пульсуючим повітряним потоком з частотою 83-130 пульсацій в хвилину при 310-400 коливаннях деки в хвилину [12].

За рахунок різниці в швидкостях руху нижнього і верхнього шару ліжка в межріфленних каналах робочої поверхні сепаратора, відбувається поступово концентрування важких частинок марганцевого сплаву по довжині в поздовжньому напрямку до розвантажувального торця. Одночасно, в поперечному напрямку і на деці сепаратора здійснюється послідовна численна перерізка перетікаючого через ріфл верхнього шару матеріалу ліжка зі зниженням вмісту важких частинок в верхньому шарі ліжка.

Пневматичний сепаратор працює з видаленням двох кінцевих продуктів: металевого концентрату і шлаку при циркуляції проміжного продукту.

При проведенні дослідів на напівпромисловій установці з шлаком виробництва силікомарганцю розміром 0-13 мм питома продуктивність сепаратора становила 3,2 т/год-м<sup>2</sup>, витяг металу в концентраті - 95,6-97,9% з вмістом його в концентраті класа 1-13 мм в межах 87,1-86,1%.

### *Рентгенорадіометрична сепарація шлаків (PPC)*

Принцип дії PPC заснований на збудженні атомів хімічних елементів потоком рентгенівського випромінювання з реєстрацією характеристичного і розсіяного рентгенівського випромінювання від кожного шматка, що рухається з усіх струмків сепаратора в процесі його вільного падіння. Реєстрація рентгенівського випромінювання здійснюється по двох каналах з подальшою миттєвою обробкою сигналів і рішення про відстріл даного шматка з потоку за заданим алгоритмом. PPC може бути застосована для сепарації всіх речовин, що складаються з атомів елементів, характеристичне випромінювання яких слабо поглинається повітрям. Таким чином, в технології PPC використовується ідентифікація шматків, що містять атоми певного хімічного елемента, на їхньому

характеристичному рентгенівському випромінюванні. Ідентифіковані таким чином шматки виводяться (відстрілюються) з потоку при їх вільному падінні, за рахунок чого досягається висока селективність і ефективність цього метода сепарації. В одному апараті РРС здійснюється поділ на три продукти: чистий сплав, металоконцентрат і шлак [13].

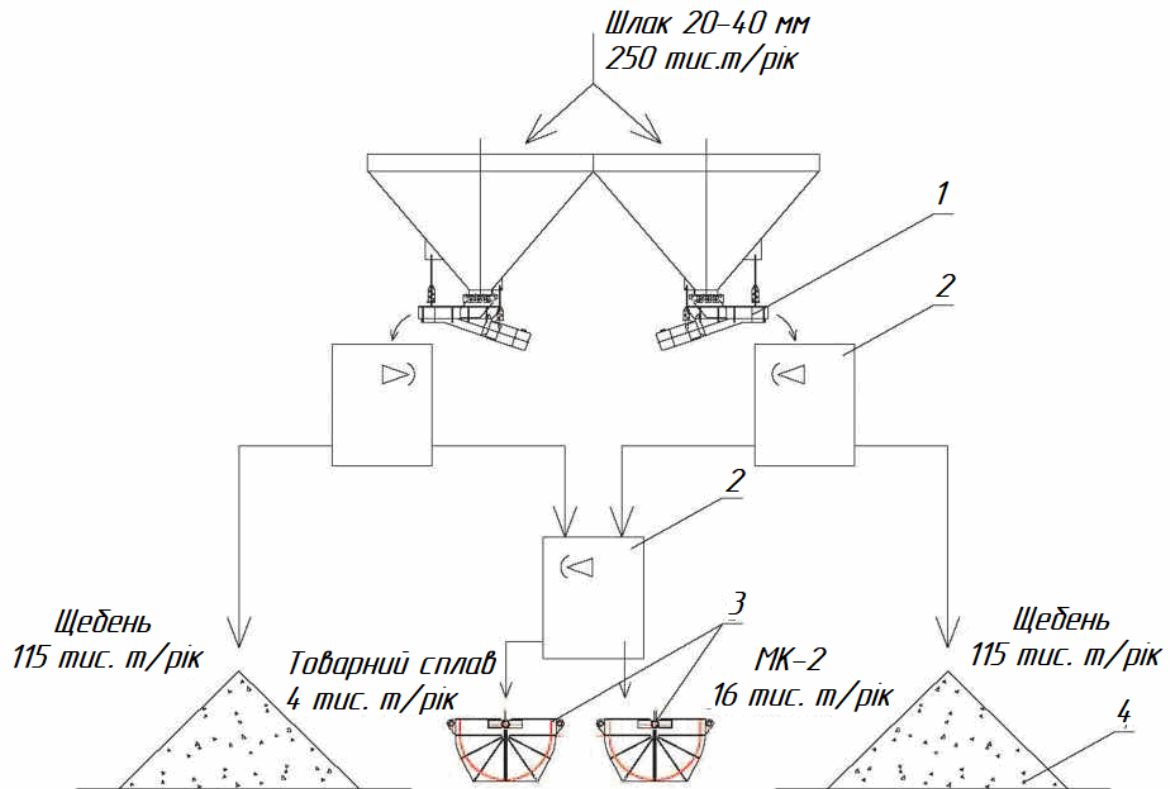
Висока селективність і ефективність рентгенорадіометричної сепарації обумовлена наступними основними факторами: високою чутливістю вимірювальної системи, високою інформативністю спектра характеристичного рентгенівського випромінювання, за кусковим режимом поділу [14].

Вперше РРС відвального шлаку виробництва доменного феромарганцю була випробувана в 80-х роках минулого століття на Косогорському металургійному заводі.

Використання в РРС персональних промислових комп'ютерів, розвиненого програмного забезпечення, малогабаритних випромінювачів низької потужності (замість радіоактивних ізотопів) і швидкодіючих електромагнітних шибєрних пристроїв в якості виконавчих механізмів (замість пневматичних клапанів) значно підвищує експлуатаційні характеристики обладнання і істотно скорочує споживання електроенергії [15].

Найбільш значущим за масштабами слід виділити впровадження технології РРС комплексно з магнітною сепарацією для переробки шлаків феросплавного виробництва на Аксуському і Актюбінськом заводах феросплавів (ВАТ ТНК «Казхром», республіка Казахстан) УкрДНТЦ «Енергосталь» та НВФ «Продекологія» (г. Рівне).

З початку 90-х років для вирішення цього завдання на Аксуськом заводі феросплавів були встановлені 6 сепараторів типу СНМ-1 з використанням електропневматичних клапанів для відстрілу шматків шлаку або металу повітряним струменем (рис. 2.2).



1 - віброживильники; 2 - сепаратор рентгено-флуоресцентний СРФ 4-50; 3 - контейнери з металоконцентрату і товарних сплавом; 4 - штабелі шлаку

Рисунок 2.2 - Технологічна схема РРС шлаку виробництва силікомарганцю

З 2000 р. на Аксуському заводі феросплавів в складі старого і нових рудосортувальних комплексів послідовно введені в експлуатацію і успішно справляються з технологічними завданнями шість комплектів сепараторів нового покоління СРФ4-50, а в 2001 р на Актюбінському заводі феросплавів був побудований рудосортувальний комплекс, в складі якого використовується два комплекти сепараторів СРФ4-50, що працюють з основним класом крупності - 20-50 мм.

Слід також зазначити, що ТОВ «РАДОС» проведено дослідження і дослідно-промислові випробування збагачення проби карбонатної марганцевої руди Усінського родовища фракції -40 + 20 мм масою 2,9 т двохстадійною рентгенорадіометричною сепарацією і показана висока ефективність цієї технології, яка не поступається гідравлічному відсаженню.

Шлакосортувальні комплекси і вся технологія рентгенорадіометричного збагачення в цілому відрізняються низькими капітальними витратами і досить швидко (4-6 місяців) можуть бути впроваджені на будь-якому об'єкті. Як показала

практика і розрахунки, термін окупності капітальних витрат в більшості випадків складає 0,5-2,0 року. Продуктивність вказана на рис. 2.2.

Застосування рентгенорадіометричної сепарації марганецьвмісних відвальних шлаків фракції 20-40 мм доцільно в поєднанні з пневматичною сепарацією фракції 0-20 мм.

## **2.2 Досвід впровадження технології вилучення сплавів з марганецьвмісних відвальних шлаків**

### *Гідравлічне відсадження відвальних шлаків і шлаків поточного виробництва на Нікопольському заводі феросплавів (НЗФ)*

Згідно з завданням компанії IBS, при виконанні техніко-економічного розрахунку (ТЕР) переробки 1,5 млн т/рік шлаків виробництва марганцевих сплавів з метою вилучення металоконцентрату був вибраний і більш прийнятний з економічної, технологічної та екологічної точки зору метод гідравлічного відсадження, що забезпечує досить високу ступінь вилучення металу з шлаків і за експертною оцінкою - мінімальні капітальні та експлуатаційні витрати [16].

Лабораторними, напівпромисловими і промисловими випробуваннями представницьких проб відвальних шлаків, що містять 18,7% марганцю, проведеними ВАТ «Механобрчермет», була підтверджена висока ефективність вилучення силікомарганцю з отриманням металоконцентрату (до 95%) методом гідравлічного відсадження. Вихід металоконцентрату силікомарганцю з вмістом марганцю 56,7% склав 9,1%, вихід щебеню фракції 5-20 мм з вмістом марганцю 15,7% склав 57,8% і вихід піску фракції 0-5 мм з вмістом марганцю 13,4% склав 33,1%.

Потужність проектного відділення була прийнята із розрахунку переробки за 10 років всього шлаку, накопиченого в відвалі, і середньорічного виходу поточних шлаків на період до 2010 року в обсязі 840 тис. т при виробництві 650 тис. т/рік силіко- і феромарганцевих сплавів. При цьому способі для підживлення оборотного циклу гідрозбагачення використовувалася вода з поруч розташованого шламонакопичувача, а обсяги систем аспірації зменшувалися на порядок через інтенсивне гідрознепилення процесів дроблення, просівання і пересилок матеріалів. Для скорочення капітальних і експлуатаційних

витрат проектом передбачалася відкрита установка дробильно-сортувального обладнання та стрічкових конвеєрів, розташованих поза корпусом гідрозбагачення. Шлаки від виробництва силікомарганцю і феромарганцю переробляються в відділенні ДСК-1 потужністю 300 тис. т/рік і ДСК-2 потужністю 450 тис. т/рік, в яких проводиться їх часткова розбивка, дроблення і класифікація на фракції 0-5; 5-10; 10-20; 20-40 і 40-70 мм і в відділенні грануляції шлаку потужністю 820 тис.т/рік.

При щорічній переробці 1,5 млн т шлаків з відвалу і поточного виробництва витяг металоконцентрату складає 93 тис. т/рік, вихід щебеню фракції 5-20 мм - 770 тис. т/рік, піску 632 тис.т/рік і шламу - 5 тис. т/рік по абсолютно сухій масі (табл. 2.2). Металоконцентрат призначався для використання при виплавці марганцевих сплавів, а щебінь і пісок намічалось відвантажувати як металургійним, так і будівельним підприємствам у обсязі 1402 тис.т/рік, в тому числі щебеню (металургійним і будівельним підприємствам) - по 385 тис.т/рік, піску (будівельним організаціям) - 632 тис. т/рік шламу (повертається на Покровський (Орджонікідзевський) ГЗК для рекультивації) - 5 тис.т/рік.

Таблиця 2.2 - Результати розрахунку виходу продуктів гідравлічної відсадки відвальних і поточних шлаків виробництва силіко- і феромарганцю

Найменування продуктів	вихід %	Масова частка мар- ганцю, %	Витяганн я мар- ганцю, %	продуктивність			Масова частка вологи в продукті,%
				По сухому, т / год	По сухому, тис.т / рік	За волого- му, тис.т / рік	
концентрат силікомарганцю	6,2	56,7	23,43	18,6	93	96	3
Щебінь фракції 5-20 мм	51,3	13,5	45,17	154	770	806	4,5
Пісок фракції 0-5 мм	42,2	11,3	31,1	126,4	632	669	5,5
Осад від згущення шлаку	-0,3	10,8	0,3	1,0	5,0	10,0	50
Вихідний шлак фракції 0- 20 мм, що надходить на переробку	100,0	15,0	100	300	1500	-	**

Слід зазначити, що робота існуючої ділянки на шлаках з відвалу значно



ускладнює і здорожує їх переробку, так як на шлаковому відвалі необхідно утримувати комплекс механізмів по видобутку і транспортуванню шлаків в ДСК-1 і ДСК-2, орендувати бригаду Кривбасвибухпрому, мати й експлуатувати шлаковозні шляхи і енергокомунікації . Тому по раніше виконаному проекту обидва дробильно-сортувальних комплексу повинні були працювати на вогненно-рідких шлаках поточного виробництва, видаючи за рік 750 тис.т/рік щебеню і піску.

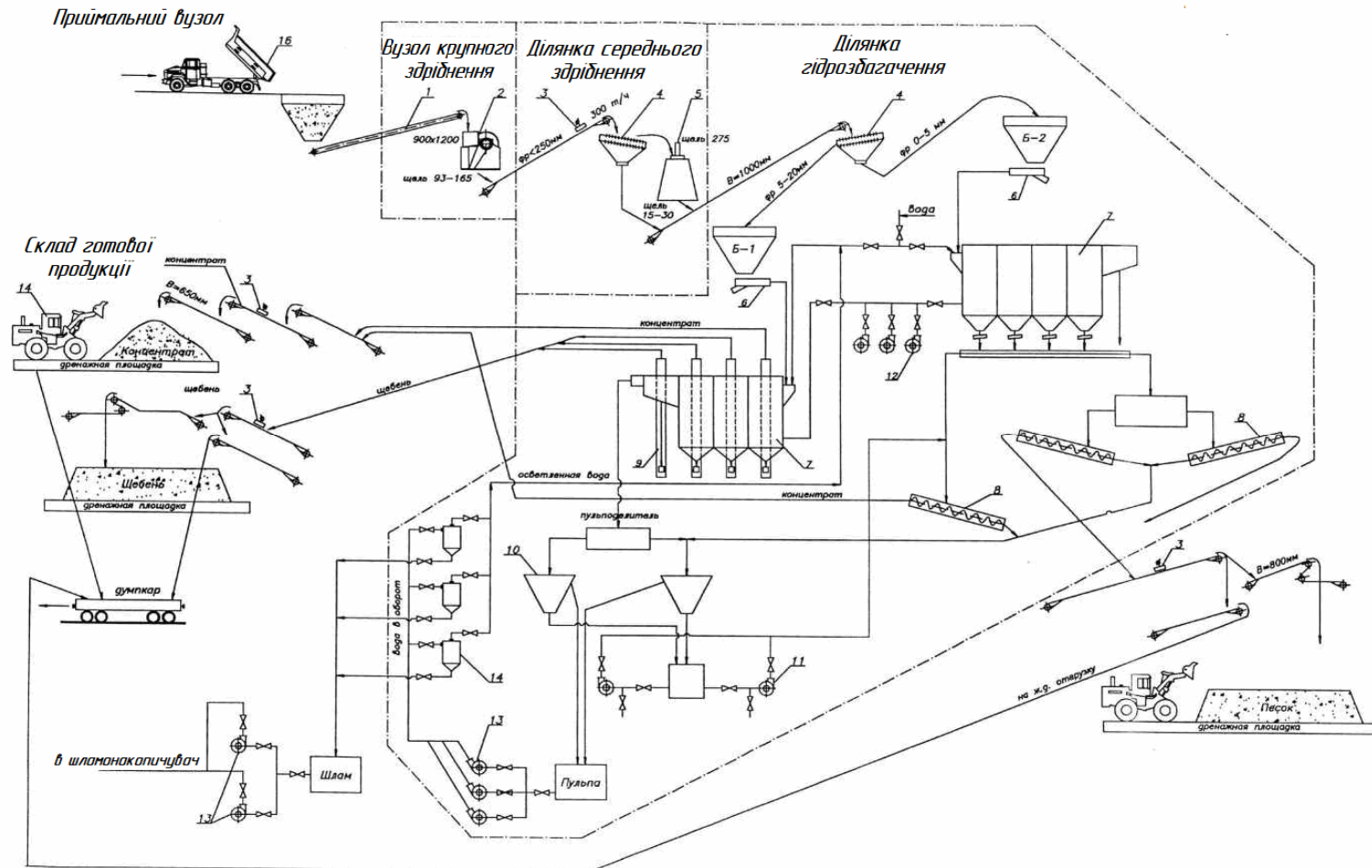
Радикальним вирішенням проблеми роботи заводу без шлакового відвалу є збільшення обсягів шлакопереробки до 840 тис. т/рік вогненно-рідких шлаків в ДСК-1 і ДСК-2 шляхом невеликого подовження кранової естакади зі шлаковою траншеєю в ДСК-2 для додаткового прийому і обробки 90 тис.т/рік вогненно-рідких шлаків і застосування потужних гідромолотів фірми «Крупп» типу НМ-2500С8 з енергією удару 2500 кН на базі екскаваторів 32503 для дроблення шлаку до шматків менше 750 мм замість їх розбивки «бабою». При виключенні зливу шлаку в відвал, у міру його вироблення, на частині цієї території передбачається створення резервного складу щебеню і піску, що дозволило би їх накопичувати в зимовий період при зниженні споживання цієї продукції будівельними організаціями.

Технологічна схема переробки марганецьвмісних шлаків гідравлічним відсаженням приведена на рис. 2.3. Розрахункові результати виходу продуктів гідравлічної відсадки відвальних і поточних шлаків від виробництва силіко- і феромарганцю і їх вологість наведені в табл. 2.2.

Питома витрата основних ресурсів на 1 т перероблюваного шлаку (з урахуванням його розробки в відвалі, дроблення на щебінь і пісок і вилучення концентрату силікомарганцю) наведено в табл. 2.3.

Таблиця 2.3 - Питома витрата ресурсів на 1 т шлаку, що переробляється

Найменування	Віднесений до всієї продукції	Віднесений тільки до концентрату силікомарганцю
Електроенергія, кВт год / т	9	45
Дизельне паливо, л / т	0,75	10
Технічна вода, м <sup>3</sup> / т	0,08	1,33



1 - живильник пластинчастий 1-15-150; 2 - дробарка щоква СМД-111А; 3 - ваги конвеєрні ЛТМ-100; 4 - грохот ГІТ-52м; 5 - конусна дробарка КСД-200т; 6 - дозатор ваговий 4286ДН; 7 - осадова машина МО 212; 8 - класифікатор 1КСП-15; 9 - елеватор зневоднюючий ЕОК-6; 10 класифікатор конусний ККП-1,8; 11 - насос шламівий 9-СВ; 12-турбокомпресор ТВ-80-1,6; 13-агрегат насосний ГР50 / 16; 14 - гідроциклон ГКЦ-710; 15 - фронтальний ковшовий навантажувач  $V_k = 3,4 \text{ м}^3$ ; 16-автосамосвал

Рисунок 2.3 - Технологічна схема відділення переробки шлаків від виробництва силіко- і феромарганцю на Нікопольському заводі феросплавів

За техніко-економічними показниками, окупність капітальних витрат складає менше 1 року.

*Витягання феромарганцю з відвальних шлаків*

*ВАТ «Краматорський металургійний завод»*

Згідно з рекомендацією інституту «Діпромашвуглезбагачення» і ТОВ «ЕТМАС», для гідравлічної відсадки феромарганцевих відвальних шлаків фракцій 0-40 мм в обсязі 85 тис.т/рік в робочому проекті була прийнята відсадочна (гравітаційна) машина моделі ВБП-5х2м із співвідношенням при роботі Т: Ж = 1: 4 (Т - тверде, Ж - рідке).

Для забезпечення мінімального виходу фракцій розміром менше 1 мм в процесі подрібнення і сортування відвального шлаку перед операціями великого і середнього подрібнення вихідного шлаку вироблялося просівання продукту. При двохстадійному здрібненні шлаків з проміжним відсівом фракцій 0-40 мм вихід дрібниці розміром менше 0,5 мм, згідно розрахункам, складе близько 4,3 тис.т/рік. Розроблена технологічна схема дроблення, просівання і гідравлічної відсадки відвального шлаку з виділенням товарного феромарганцю з металоскрапом (25 тис.т/рік) і промпродукта (12 тис.т/рік), а також отриманням щебеня і піску (43 тис.т/рік) і шламу (5 тис.т/рік).

Вихідний відвальний з розміром фракцій 0-400 мм на похилій колосниковій решітці з розміром щілин 120 мм розділяється на фракції розміром 0-120 мм і 120-400 мм, яка доздрібнюється в шоківій дробарці СМД-110 з розвантажувальною щілиною 75-130 мм. Підрешітний і подрібнений продукти підвергаються просіванню на 2-х-ситному грохоті ГТТ-32М з виділенням фракції 0-40 мм і більше 40 мм, що надходить на доздрібнення в двохщоківій дробарці СМД-108А, що працюють в замкнутому циклі з гуркотом. Підрешітний продукт фракції 0-40 мм завантажується в два витратних бункера, що живлять відсадочну машину для видалення товарного феромарганцю, промпродукту, щебеню та піску. Відсадочна машина складається з двох відділень розмірами в плані 2х5 м. Амплітуда вертикальних пульсацій (1-2 в хв) відсадочного ліжка <100 мм при тиску витраті стисненого повітря -0,04 МПа і 1400 м<sup>3</sup>/год відповідно і питомій витраті підгратної води - 4 м<sup>3</sup>/т. Під дією пульсуючих висхідних і низхідних потоків води,

що створюються стисненим повітрям, незбагачений матеріал розшаровується на важку і легку фракції, які під дією горизонтального транспортного потоку води під зваженим станом рухаються до розвантажувальних камер, накопичуються і розвантажуються роторними живильниками в зневоднюючий елеватор. Легкі фракції з транспортної водою надходять в приймальний жолоб через зливний розвантажувальний відділення машини.

Отриманий при відсаженні товарний феромарганець, металоскрап і промпродукт зневоднюються в елеваторах ЕОМ-4-Р і вивантажуються в штабель. Щебінь і пісок після зневоднення в грохоті також надходять в штабель. Оборотна вода після елеваторів і грохоту стікає в відстійники шламу, освітлюється, перекачується в резервуар і повертається в відсадочну машину, а шлам періодично видаляється на майданчик для подальшого природнього зневоднення, накопичення і реалізації. Питома витрата основних ресурсів на 1 т перероблюваного шлаку з урахуванням його розробки в відвалі, дроблення і просіювання на щебінь і пісок і вилучення концентрату феромарганцю наведено в табл. 2.4.

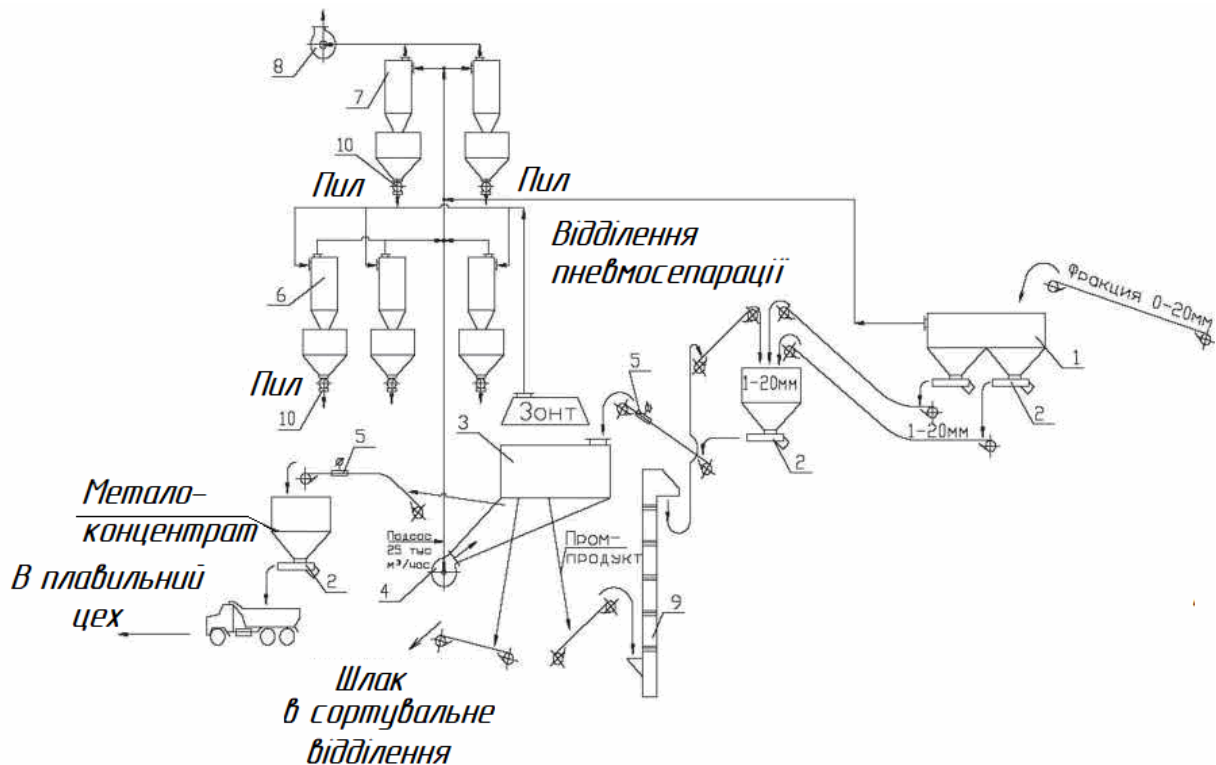
Таблиця 2.4 - Питома витрата ресурсів на 1т шлаку

Найменування	Віднесений до всієї продукції	Віднесений до концентрату феромарганцю
Електроенергія, кВт·год / т	26,0	200
Дизельне паливо, л / т	1,0	7,7
Підживлююча вода, м <sup>3</sup> / т	0,17	1,3

*Дослідно-промислова установка для вилучення силікомарганцю пневматичною сепарацією на ВАТ «Нікопольський завод феросплавів»*

Згідно з виданим УралНІПЧМ регламенту, на дослідно-промисловій установці збагачується 100 тис.т/рік шлаку фракції 0-20 мм, що містить ~ 8% включень силікомарганцю - для отримання 8,5 тис.т/рік металоконцентрату. Сепаратор працює з виділенням двох кінцевих продуктів: металоконцентрату і шлаку при циркуляції проміжного продукту. Металоконцентрат з вмістом 80-90% силікомарганцю

відвантажується в сортувальне відділення для класифікації на фракції. Технологічна схема дослідно-промислової установки приведена на рис. 2.4.



1 - пневмокласифікатор; 2 - живильник; 3 - сепаратор пневматичний СП12, Б = 12 м<sup>2</sup>, N = 20 кВт; 4 - димосос ДН-21,0 = 135000 м<sup>3</sup>/год, N = 400 кВт; 5 - конвеєрні ваги ЛТМ-1М; 6 - циклон ЦН-15; 7 - циклон батарейний ПБЦ-25; 8 - вентилятор ВД 13,5; 9 - елеватор ЛГ-250м; 10 - шлюзовий живильник

Рисунок 2.4 - Технологічна схема дослідно-промислової установки для вилучення концентрату силікомарганцю зі шлаку Нікопольського заводу феросплавів

Кількість циркулюючого технологічного повітря, яке зазнає проміжного знепилювання в двох батарейних циклонах ПБЦ-25, становить 110 тис.м<sup>3</sup>/год при повному напорі димососа ДН 21 500-600 кг/м<sup>2</sup>. Для підтримки необхідних параметрів замкнутої циркулюючої системи частина запиленого повітря в кількості 25 тис.м<sup>3</sup>/год відсмоктується в аспіраційну установку з батарейним циклоном ПБЦ-25 і після очищення з ефективністю 95-99% вентилятором ВД 13,5 викидається в атмосферу.

Питома витрата основних ресурсів на 1 т переробленого шлаку з

урахуванням його розробки в відвалі, дроблення і просіювання на щєбінь і пісок з вилученням концентрату силікомарганцю наведено в табл. 2.5.

Таблиця 2.5 - Питома витрата ресурсів на 1т шлаку

Найменування	Віднесене до всієї продукції	Віднесене до концентрату силікомарганцю
Електроенергія, кВт·год/ т	30	350
Дизельне паливо, л / т	0,75	10
Технічна вода на гідрознепилювання, м <sup>3</sup> / т	0,03	0,35

Як впливає з табл. 2.5, питома витрата енергоресурсів при пневматичній сепарації відвальних марганецьвмісних шлаків перевищує аналогічні показники при гідравлічному відсаженні і може бути оправдана в разі відносно невеликих обсягів виробництва в комплексі з рентгенодіаметричною сепарацією для роздільного вилучення концентрату фракції 0-20 мм пневматичною сепарацією і фракції 20-40мм за допомогою РРС.

Як впливає з досвіду проектування, а також з досвіду експлуатації установок гідравлічної відсадки, пневматичної і рентгенодіаметричної (РРС) сепарації шлаків вітчизняних і зарубіжних підприємствах, найбільш поширеними методами вилучення сплавів з відвальних і поточних шлаків є гідравлічне відсаження і РРС.

Реалізація зазначених технологій дозволяє витягти з відвальних і поточних шлаків марганцеві сплави і концентрати, попутно отримати щєбінь і пісок і, в кінцевому підсумку, ліквідувати шлакові відвали, поліпшивши екологічний і економічний стан підприємств.

З метою економії сировинних і енергетичних ресурсів і поліпшення стану екологічного середовища на ПАТ «НЗФ» і АТ «ЗЗФ» доцільно запроектувати рентгенодіаметричні установки для виділення сплавів і отримання марганецьвмісних концентратів з відвальних і поточних шлаків фракції 20-40 (50) мм і гідравлічне відсаження фракції 1-20 мм.

### 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ВІДВАЛЬНИХ МАРГАНЕЦЬВМІСНИХ ШЛАКІВ

#### 3.1. Фізико-хімічна оцінка процесів відновлення марганцю і кремнію з відвальних шлаків феросилікомарганцю

Відвальні шлаки феросилікомарганцю в першому наближенні можна віднести до потрійної системи  $\text{MnO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ , так як сумарний вміст цих окислів - 90-95%. Термодинамічним аналізом перевагу утворення сполук встановлено [17], що при відношенні  $(\text{MnO}+\text{CaO})/\text{SiO}_2 < 1$  в системі з'являється вільний кремнезем і комплексні силікати типу бустаміту  $(\text{Ca},\text{Mn})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ . У потрійній системі  $\text{MnO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ , в залежності від співвідношення  $\text{MnO}$  і  $\text{CaO}$ , вільний кремнезем може виділятися в разі вмісту  $\text{SiO}_2$  вище 45,8 - 51,7% (саме стільки його міститься на відвальних шлаках силікомарганцю). Наявність вільного кремнезему полегшує відновлення  $\text{SiO}_2$ . Крім того, відповідно до діаграми стану  $\text{MnO}-\text{SiO}_2$  представленої на рисунку 3.1, родоніт при температурі вище  $1291^\circ\text{C}$  розкладається і за рахунок головним чином відновлення марганцю з'являється додаткова кількість вільного кремнезему.

Розрахункові дані підтвержені петрографічними дослідженнями марганцевих шлаків [18]. Шлаки феросилікомарганцю при відношенні  $(\text{MnO}+\text{CaO})/\text{SiO}_2 < 1$  практично повністю складаються з силікатів типу бустаміта, представлених великими пір'ястими утвореннями, видимими тільки в поляризованому світлі, проміжки між якими заповнені силікатним склом марганцево-кальцієвого складу. Повсюдно спостерігається вільний кремнезем у вигляді кристобаліту. З шлаків феросилікомарганцю при відношенні  $(\text{MnO} + \text{CaO}) / \text{SiO}_2 = 1$  вільний кремнезем не виділяється, шлак в цьому випадку складається з силікату типу бустаміту  $(\text{Ca},\text{Mn})\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ , скла і незначної кількості світлих включень, які раніше приймалися за манганозіт.

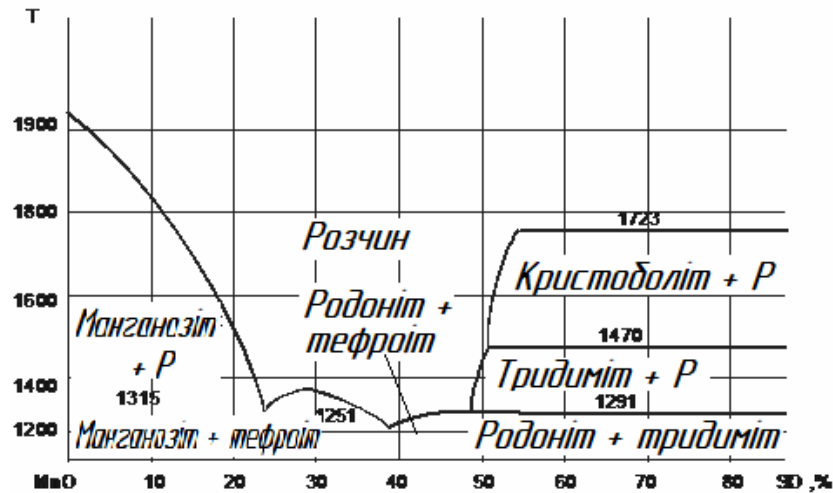


Рисунок 3.1 - Діаграма стану системи MnO-SiO<sub>2</sub>

Однак згідно термодинамічних розрахунків, при відношенні  $(\text{MnO}+\text{CaO})/\text{SiO}_2 < 1$  манганозит як самостійна фаза не виділяється. Дослідженням шлаків за допомогою рентгенівського мікроаналізатора MS-46 встановлено, що світлі включення являють собою сполуки марганцю з сіркою і відповідно до розрахунків відповідають сульфїду марганцю MnS.

На підставі термодинамічного аналізу ймовірності утворення сполук в залежності від складу системи MnO-CaO-SiO<sub>2</sub> і петрографічного дослідження реальних марганцевих шлаків можна зробити висновок, що відновлення оксидів марганцю відбувається з розплаву, а кремнезему - з чистого оксиду при подальшому розчиненні утвореного кремнію в марганці. Таким чином, теоретичний опис процесу відновлення марганцю і кремнію з висококремнеземистої марганцевої сировини, якою є відвальний шлак феросилікомарганцю, зводиться в основному до визначення активності кремнію в металі. Згідно з даними, наведеними в роботі [19], активність MnO (рисунок 3.2), що відповідає за складом відвальним шлакам феросилікомарганцю при вмісті SiO<sub>2</sub> більше половини мольних часток, залишається постійною за рахунок виділення вільного кремнезему з розплаву.



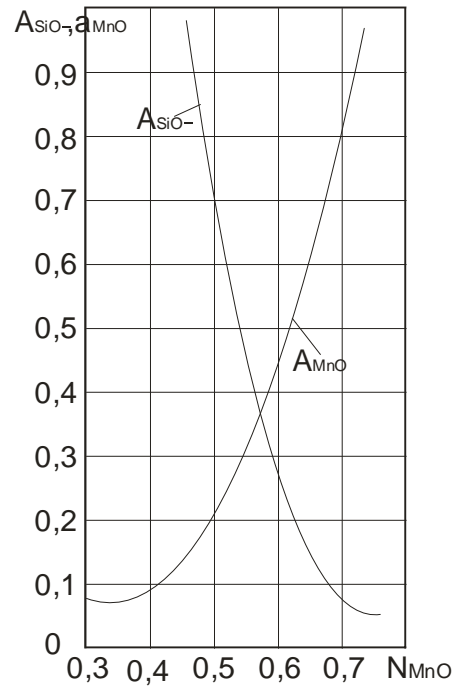
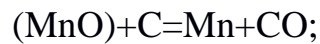
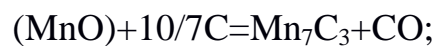


Рисунок 3.2 - Залежність активності MnO ( $a_{\text{MnO}}$ ) і SiO<sub>2</sub> ( $a_{\text{SiO}_2}$ ) від мольної частки MnO ( $N_{\text{MnO}}$ )

Відповідно до прийнятої схемою відновлення з урахуванням нових термодинамічних даних отримуємо:



$$\Delta G = 65634 - 39,208T - 4,5751 \lg a_{\text{MnO}}$$



$$\Delta G = 68362 - 44,718T - 4,5751 \lg a_{\text{MnO}}$$

Залежність температури початку відновлення оксиду марганцю від складу розплаву показана на рисунку 3.3.

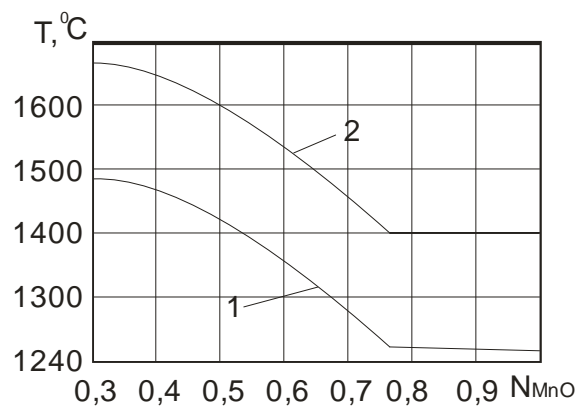
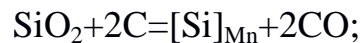


Рисунок 3.3 - Залежність температури початку відновлення манганозіту до Mn<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (1) і до Mn (2) від мольної частки MnO в шлаку

Активність кремнію можна визначити на основі теорії регулярних розчинів розрахунковим шляхом з урахуванням парціальної теплоти змішування марганцю і кремнію [20]. За даними [21-22] температура початку відновлення кремнезему рівноважного з феросилікомарганцем, що містить 14; 17 і 20% кремнію становить відповідно 1475; 1497 і 1509<sup>o</sup>C.

На рисунку 3.4 дана залежність температури початку відновлення кремнезему від складу феросилікомарганцю, визначена за рівнянням



$$\Delta G = 176408 - 92,59T + 4,5751 \lg a_{\text{Si}}$$

і взятим за даними [23].

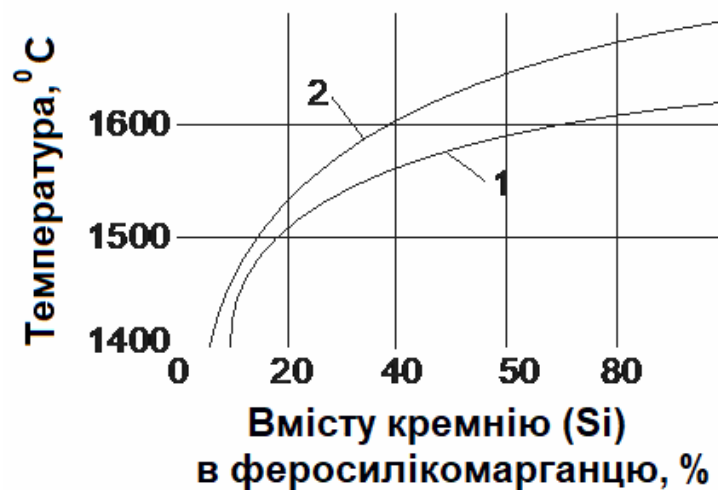


Рисунок 3.4 - Залежність температури початку відновлення кремнезему від вмісту кремнію в феросилікомарганцю

Таким чином можна зазначити, що відновлення марганцю з висококремнеземистої марганцевої сировини супроводжується відновленням кремнезему при більш низьких температурах у порівнянні з відновленням з чистих оксидів.

Для найбільш повного відновлення марганцю і кремнію з легкоплавкого марганцевої сировини необхідно забезпечити тісний контакт між відновником і оксидом і підвищення температури плавлення вихідних шлаків. Це можна забезпечити шляхом спільного огрудкування тонкодисперсної рудної сировини з відновником і зміною хімічного складу вихідного шлаку з урахуванням створення найбільш сприятливих умов для спільного відновлення марганцю і кремнію.

Аналіз діаграми стану системи  $\text{MnO-CaO-SiO}_2$  (рисунок 3.5) показує, що у шлакових розплавів основністю  $(\text{CaO}/\text{SiO}_2) = 0,5$  в межах зміни вмісту оксиду марганцю від 10 до 53% температура ліквідус мінімальна. Підвищення температури ліквідус цих шлаків можна досягти шляхом збільшення основності. Однак, як вказувалося раніше, при цьому погіршуються умови відновлення кремнію внаслідок зниження активності кремнезему. В області низькоосновних шлаків починається виділення вільного кремнезему, що сприяє спільному відновленню оксидів марганцю і кремнію [24].

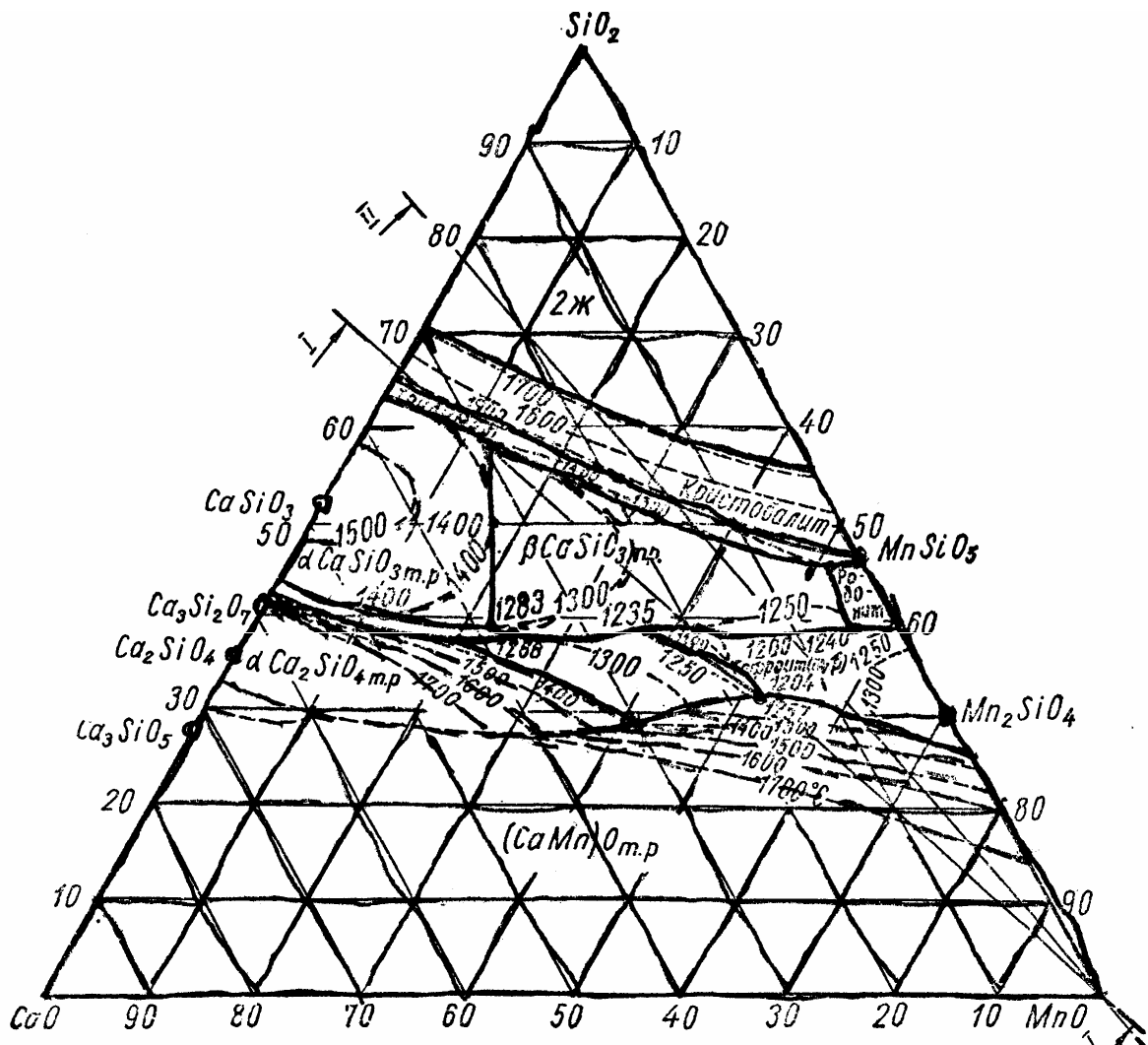


Рисунок 3.5 - Діаграма стану системи  $\text{SiO}_2\text{-CaO-MnO}$

За хімічним складом відвальні шлаки феросилікомарганцю є висококремнеземиста марганцева сировина, в якій співвідношення  $(\text{MnO}+\text{CaO})/\text{SiO}_2 < 1$  та  $(\text{CaO}/\text{SiO}_2) < 0,5$ . Процес відновлення марганцю і кремнію з цієї сировини буде здійснюватися відповідно до термодинамічним

закономірностями і температурними умовами, описаними вище. Застосування рудовугільних сумішей по відношенню до відновлення марганцю і кремнію з окисних розплавів відрізняється великими можливостями в сенсі інтенсифікації та різних технологічних рішень. У цьому випадку розвиток процесу відновлення може в значній мірі передувати розшарування шихти на розплав і відновник [25].

До сих пір для виплавки стандартних марок феросилікомарганцю не використовується окускованне (збрикетоване) з вугіллям марганцеві концентрати I і II сортів, внаслідок низької їх термічної стійкості, що в основному пояснюється розвитком реакцій глибокого окислення коксового скелета киснем дисоційованих окислів марганцю, кристалохімічними перетвореннями вищих оксидів в нижчі і утворенням легкоплавких рідкорухомих шлакових розплавів. Застосування висококремнеземистої марганцевої сировини дозволяє вирішити проблему огрудкування методом брикетування, тому що брикети мають достатню механічну і термічну стійкості. Це пояснюється тим, що через відсутність легкодисоційованих окислів зменшується окислюваність вугілля, поліпшується процес спікливості, збільшується вихід коксового залишку і підвищується міцність коксового скелета. Слід також зазначити, що відновлення марганцю з концентратів I та II сортів супроводжується різким зниженням температури плавлення невідновленого залишку до  $t=1251^{\circ}\text{C}$  [26]. При використанні висококремнеземистої сировини відновлення марганцю не знижує, а навпаки, підвищує температуру плавлення окисного залишку, що сприяє збереженню міцності брикету. Крім того, це перешкоджає коагуляції утворених шлакових частинок, а також розшаруванню шихти на розплав і відновник, і, внаслідок наявності міцного коксового каркаса, процес відбувається в окремих мікрооб'ємах до практично повного відновлення марганцю і кремнію, вільного від CaO.

Проаналізовані теоретичні дані і намічений механізм відновлення марганцю і кремнію з висококремнеземистої марганцевої сировини дозволили припустити, що цей процес буде успішно протікати в рудовідновних електричних печах. Виробництво феросилікомарганцю зі стандартним вмістом фосфору (0,35%) і, особливо, сплави групи А з 0,1-0,2% фосфору з концентратів I і II сорту утруднено через високий питомий вмісту фосфору в них. Тому феросилікомарганець

виплавляється при наявності в шихті малофосфористого шлаку (МФШ), кількісна присадка якого і визначає вміст фосфору в сплаві. Виплавка феросилікомарганцю практично з одного МФШ знижує вилучення марганцю з 75 до 65% і кремнію з 45 до 35%, збільшує витрату електроенергії і кратність шлаку.

Низький питомий вміст фосфору дозволяє використовувати відвальний шлак феросилікомарганцю для отримання сплаву з вмістом 0,1-0,2% фосфору, що відповідає групі А, а також замість кварциту і МФШ при виплавці феросилікомарганцю з 0,35% фосфору.

### **3.2. Характеристика використовуваних в роботі відвальних марганецьвмісних шлаків**

У даній роботі проводилися дослідження із застосуванням відвальних шлаків від виробництва металевого марганцю і товарного феросилікомарганцю.

Шлаки металевого марганцю мають високу основність і при охолодженні мимовільно розсипаються в порошок сірого кольору з зеленим відтінком. Такий ефект пояснюється об'ємними змінами, які супроводжують перехід модифікації  $\beta$ -двохкальцієвий силікат ( $\beta$ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) в  $\gamma$ -модифікацію.

Шлаки були піддані петрографічному аналізу. Діагностика мінералів проводилася за допомогою імерсійного методу. Хімічний склад проб шлаку від виробництва металевого марганцю представлений в табл. 3.1.

В результаті проведеного аналізу з'ясувалося, що всі десять проб шлаків металевого марганцю в своїй основі мають однорідний мінералогічний склад і не сильно відрізняються і за кількісним співвідношенням мінералів.

Визначено, що  $\gamma$ -двохкальцієвий силікат становить 70-80% шлаку, інша частина шлаку (20-30%) припадає на манганозит ( $\text{MnO}$ ). Проби 1 і 4 більш збагачені манганозитом на відміну від проб 5 і 10, в яких більшу частину становить  $\gamma$ -двохкальцієвий силікат.

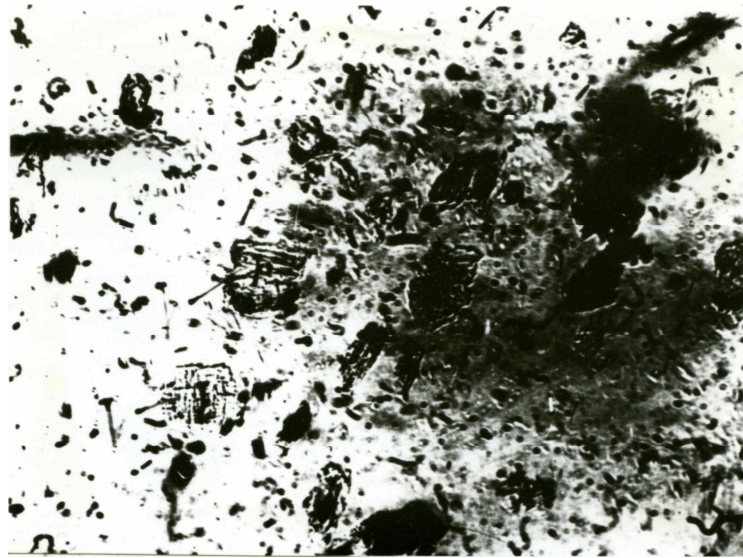
Таблиця 3.1 - Хімічний склад відвальних шлаків металевого марганцю і товарного феросилікомарганцю, підданих петрографічним аналізу

Найменування проби і її номер	Хімічний склад, %						
	Mn	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P
1. Шлаки товарного силікомарганцю							
1	16,58	45,80	19,44	3,89	0,75	9,45	0,018
2	19,93	45,40	15,83	3,62	0,86	9,38	0,019
3	17,85	46,60	18,10	2,95	0,55	9,65	0,022
4	18,74	44,36	16,80	2,82	0,48	12,70	0,018
5	17,79	40,50	22,00	4,62	0,50	10,53	0,019
6	19,60	43,96	18,60	3,35	0,90	11,66	0,028
7	18,67	44,00	20,76	3,18	0,50	7,52	0,016
8	19,61	45,68	16,91	2,35	0,55	10,98	0,020
2. Шлаки металевого марганцю							
9	15,45	29,30	45,10	3,00	0,15	2,29	0,010
10	16,80	26,82	44,00	2,80	0,15	3,34	0,012
11	15,99	28,82	43,20	3,50	0,10	2,55	0,008
12	14,52	29,88	44,87	2,94	0,41	2,33	0,010
13	14,83	29,86	45,54	2,35	0,20	2,94	0,012
14	15,52	28,80	44,59	2,74	0,22	2,70	0,010
15	15,76	28,88	44,87	1,17	0,24	3,08	0,011
16	16,44	27,06	47,17	2,94	0,40	2,88	0,012
17	13,51	28,48	46,86	2,35	0,40	3,06	0,009
18	15,94	27,86	46,61	1,57	0,35	3,16	0,008

γ-двохкальцієвий силікат присутній у вигляді безбарвних кристалів (рис. 3.6 і 3.7) величиною від 15 до 150 мкм з досконалою спайністю і світлопереломлюванням по  $N_q = 1,654$ , а  $N_p = 1,642$ . Манганозит утворює включення округлої форми в пластинах силікату, які ізотропні, зеленого кольору, величиною від 10 до 25 мкм.

Сульфідні фази настільки тонкодисперсні, що виявляються в шліфах в манганозиті і в склі тільки за допомогою мікрохімічних реакцій.

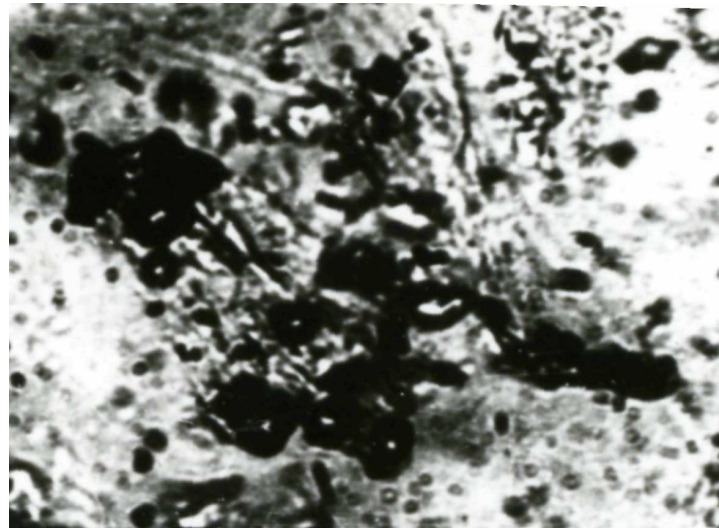
В результаті проведеного петрографічного аналізу відвальних шлаків товарного феросилікомарганцю встановлено, що шлак складається з безбарвної і жовто-бурої склоподібної маси, яка і складає його основу. У незначній кількості присутні манганозит, сульфід, імовірно марганцю і кальцію, і кварц.



1 - прозорі кристали  $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ;

Світло проходить,  $\times 200$ .

Рисунок 3.6 - Відвальний шлак металевого марганцю. проба №10



1 - кристали  $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , що містять включення  $\text{MnO}$  (темні ділянки)

Світло проходить,  $\times 200$ .

Рисунок 3.7 - Відвальний шлак металевого марганцю. проба №10

Показник заломлення безбарвного скла не постійний і коливається в межах 1,618 - 1,624. скло жовто-бурого кольору утворює окремі ділянки в масі безбарвного скла, а в пробах №4 і №3 воно переважає. Показник його заломлення коливається від 1,658 до 1,662.

Манганозит присутній в шлаку у вигляді дрібних (5-20 мікрон) дендритів і каплевидних включень, які включені в склоподібну масу шлаку ізотропний показник заломлення більше 1,780. забарвлення зелене.

Кристалічний кварц спостерігається в пробах №3 і №7.

### **3.3. Розробка ефективного способу огрудкування відвального шлаку металевго марганцю**

#### **3.3.1. Вибір способу огрудкування**

Аналіз існуючих методів огрудкування тонкоподрібнених матеріалів [27-29] показав, що найбільш ефективним способом огрудкування марганцевих концентратів є агломерація і огрудкування. Основним недоліком способів брикетування для отримання необхідної міцності. Брикетування зможе отримати значне поширення тільки після розробки такого способу, який дозволить отримувати міцні брикети по виході з преса. Брикетування ж на високопродуктивних (до 40 т/год) вальцевих пресах при тисках пресування  $50\text{кг/см}^2$  не забезпечує необхідної міцності брикетів.

Штемпельні і кільцеві преси, розвиваючі тиск пресів до 1200 - 1500 і 3000  $\text{кг/см}^2$  відповідно, мають низьку продуктивність 6 - 14 т/год. Забезпечення підвищеного питомого тиску за рахунок застосування громіздкого і малопродуктивного обладнання призводить до різкого збільшення зносу основних деталей преса і питомої витрати електроенергії. Крім того, слід звернути увагу на великі капітальні витрати при будівництві брикетних фабрик.

Однак, слід зазначити, що агломерація застосовується для огрудкування матеріалів фракції 1-10 мм, але ніяк не пилоподібних матеріалів, яким є відвальний металевий марганець. Тому в даній роботі проводили огрудкування шлаку методом обкочування.

#### **3.3.2. Огрудкування відвального шлаку металевго марганцю методом обкочування**

Застосування грануляції (обкочування) в металургії обумовлюється необхідністю здійснювати переробку тонкоподрібнених матеріалів.

Випал і плавка тонкоподрібнених матеріалів супроводжуються великими втратами цих матеріалів у вигляді пилу і вимагають установки всіляких



пилоуловлюючих пристроїв. Такі матеріали мають низьку газопроникність, теплопровідність, а це ускладнює процеси їх випалу, агломерації і плавки.

Більшу частину описуваних труднощів при роботі з пилоподібними матеріалами можна усунути шляхом попереднього їх обкочування. Сутність процесу обкочування полягає в тому, що тонкоподрібнений матеріал зволожується водою або яким-небудь розчином, що містить речовини, що сприяють цементації частинок, і поміщається в спеціальний апарат - гранулятор, в якому завдяки взаємному переміщенню - перекочуванню частинок, що відбувається в результаті обертання апарату, відбувається злипання і ущільнення окремих дрібних часток у більші агрегати.

Крупність агрегатів, що утворюються і їх фізичні властивості залежать від властивостей матеріалів, що гранулюються, зміцнюючих добавок і режиму грануляції.

Найбільш простий і сучасний апарат для грануляції, що отримав в даний час поширення в промисловості, - це чашевий або тарілчастий гранулятор. Він являє собою плоскодонну похило встановлену чашу (таріль), що припадає в обертання від відповідного приводу.

Чашевий скомшувач (рис. 3.8) складається з чаші 1 звареної конструкції.

Для кращого утворення і збереження гарнісажу внутрішня поверхня чаші покривається сіткою або шаром бетону. Чаша кріпиться до опори зубчастого вінця 2, який разом з чашею встановлюється на вал 3 рами чаші і закріплюється за допомогою болтових з'єднань і торцевої кришки 4. Рама чаші з'єднується зі станиною 5 шарнірами 6, які дозволяють регулювати кут нахилу чаші.

Поворот скомшувача на опорній рамі здійснюється гідродомкратом 7. На скомшувачі кріпиться розвантажувальний лоток для перевантаження окатишів з чаші на конвеєр. Для підтримки гарнісажу необхідної товщини використовується очисний пристрій, що складається з двох стійок, закріплених на опорі чаші, і балки коробчатого перетину. Очисні ножі встановлені на тримачах, що кріпляться до балки. Кріплення тримачів виконано таким чином, що дозволяє їх повертати відносно горизонтальної осі чаші на необхідний кут. З метою підвищення довговічності кромки очисних ножів забезпечені пластинами з твердих сплавів.

Для забезпечення процесу огрудкування на шихту подається вода з форсунок 8 з індивідуальними вентилями, що забезпечують регулювання подачі води.

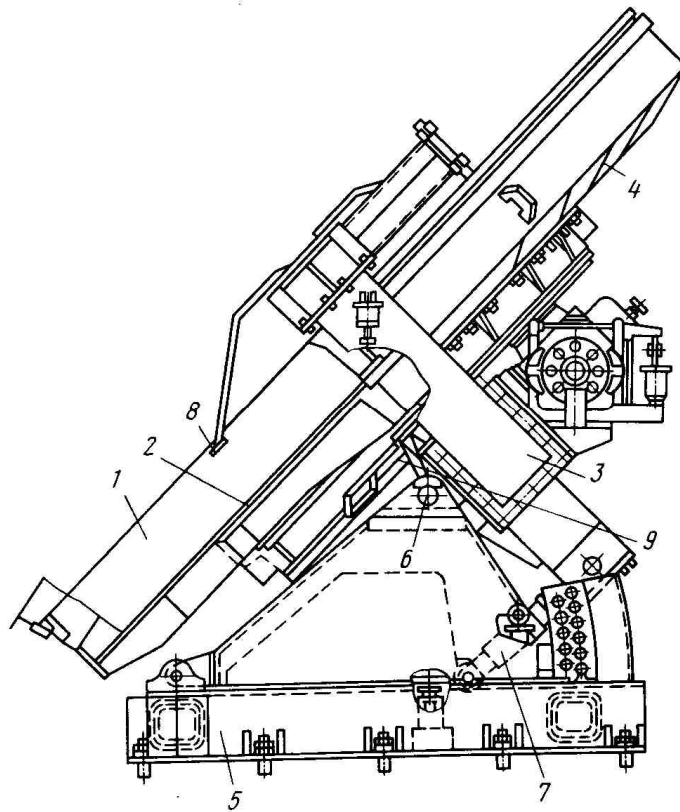


Рисунок 3.8 - Загальний вигляд чашевого скомшувача

Привід чаші, встановлений на раму, складається з відкритої зубчастої передачі 9, електродвигуна, редуктора, тахогенератора і гальма. У середній частині рами знаходиться вал, на якому кріпиться чаша.

Основні технічні дані тарілчастих скомшувачів наведені в табл. 3.3.

Таблиця 3.3 - Технічна характеристика тарілчастих скомшувачів

показник	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>
Продуктивність, т / год.	30-40	80-90	100-120
Діаметр чаші, м	5,5	7,0	7,5
Висота борту чаші, м	0,80	0,80	0,65
Частота обертання чаші, хв <sup>-1</sup>	6-9	3,6-6,5	4-7
Кут нахилу чаші, град	45-55	45,60	45-55
Потужність електродвигуна приводу чаші, кВт.	95	120	110
Маса скомшувача, т	39,8	57,2	56,0

### 3.3.3. Методика проведення дослідів

Досліди по обкочуванню відвального шлаку металевого марганцю проводилися на установці, сконструйованій і виготовленій на базі лабораторних бігунів моделі ЛБ - 2. діаметр тарелі 500мм, висота борта - 80мм.

Робота гранулятора здійснювалася періодично. У кожному досліді на таріль гранулятора завантажувалося 3кг відвального шлаку металевого марганцю, попередньо змішаного на цій же установці в змішувальних бігунах і зволоженого, в разі необхідності, до вологості, близької до оптимальної. У дослідях із застосуванням бентоніту зволоження суміші вироблялося тільки після попереднього ретельного змішування складових. Число оборотів гранулятора було незмінним і становило 31,4 об/хв.

На початку періоду обкочування протягом першої хвилини на потік суміші тонким струменем додавалася вода, яка необхідна як для утворення зародків окатишів, так і для підтримки оптимальної і постійної їх вологості в процесі огрудкування.

Випробування міцності сирих окатишів при можливих перевантаженнях в процесі сушіння, а також залежність їх міцності від вологості виробляли шляхом скидання сирих окатишів з висоти 300мм на металеву плиту.

Залежність міцності сирих і підсушених окатишів визначалася шляхом прикладання статичного навантаження на окатиш.

Випробуванням у всіх випадках піддавалися окатиші діаметром 15-18мм.

З метою визначення міцності окатишів при підсушуванні і випалюванні, сирі окатиші поміщалися в тигель криптолової печі і піддавалися термічній обробці. Через певні температурні інтервали (в залежності від застосовуваної сполучної добавки) проводився відбір окатишів в кількості п'яти штук для визначення на міцність. Як і для сирих окатишів, середнє з п'яти випробувань характеризувало міцність окатишів.

Після кожного досліді проводився відбір проб для визначення вологості випробовуваних окатишів.

При визначенні оптимальної вологості окатишів і виходу придатних - розміром + 8 мм - в кожному досліді, починаючи з вологості 10%, суміші на 1,5 - 2,5%. Для утворення зародків окатишів додавали постійну кількість води - 150гр. Імовірно обкочування у всіх випадках становило 5 хвилин - при оптимальному куті нахилу тарелі гранулятора і вологості суміші. При закінченні досліді весь матеріал вивантажувався з тарелі і піддавався розсіву на ситі з осередком 8мм.

Досліди по обкочуванню шлаків були розбиті на два етапи:

1. Отримання окатишів з шлаку металевого марганцю без зміцнюючих добавок.

2.Отримання окатишів із застосуванням зміцнюючих добавок.

Досліди по обкочуванню були розпочаті з визначення оптимального кута нахилу тарелі гранулятора і підбору способу подачі води на потік суміші при її огрудкуванні.

Оптимальна вологість окатишів визначалася в кожній окремій серії дослідів.

### 3.3.4. Визначення оптимального кута нахилу тарелі гранулятора

Дослід за визначенням оптимального кута нахилу тарелі гранулятора проводився в широкому діапазоні - від  $30^{\circ}$  до  $60^{\circ}$  - при оптимальній вологості окатишів.

При збільшенні кута нахилу до  $60^{\circ}$  утворюються грудки неправильної форми розміром 5-30мм, що викликано відсутністю умов для формування окатишів - відбувається підйом матеріалу і окатишів вгору з подальшим падінням без скочування по поверхні тарелі і відповідного ущільнення.

При зменшенні кута нахилу до  $30^{\circ}$  утворюються правильної форми окатиші крупністю 10-20мм. Але при цьому, внаслідок кута нахилу, весь матеріал піднімається вгору і запресовується у відбивного ножа, в результаті чого утворені окатиші руйнуються потоком, що набігає суміші.

Встановлено, що найбільш сприятливо процес обкочування протікає при куті нахилу  $45^{\circ}$ .

### 3.3.5. Визначення оптимального способу і місця подачі води

Центром зародження окатишів є перезволожена шихта, підготовлена для огрудкування. Тому продуктивність і якість огрудкування крім властивостей вихідного матеріалу в значній мірі залежить від способу і місця подачі води.

Подача води великим струменем призводить до утворення великих зародків, які в подальшому формуються в великі (понад 60мм) пухкі окатиші неправильної форми. Це пояснюється тим, що перезволожений окатиш не встигає ущільнитися, як на його вологу поверхню нашаровуються все нові і нові порції матеріалу.

І, навпаки, при подачі води дуже тонким струменем утворюється дуже багато зародків, для яких в подальшому не вистачить ні вологи, ні вихідних матеріалів, тому що в цьому випадку весь матеріал дуже швидко перетворюється в дрібні гранули (менше 5 мм).

Задовільні результати були отримані при подачі води середнім струменем на потік матеріалу у відбивного ножа. Це, мабуть, пояснюється тим, що в цьому випадку в потоці матеріалу утворюється така кількість зародків, яке забезпечує в подальшому задану крупність окатишів і їх якість.

### 3.3.6. Отримання окатишів з шлаку металевого марганцю без зміцнюючих добавок

Дослідження по огрудкуванню відвального шлаку металевого марганцю без зміцнюючих добавок показали, що при оптимальному куті нахилу тарелі гранулятора, вологості суміші і правильно обраному способі подачі води, шлак успішно піддається огрудкуванню на тарілчастому грануляторі. Навішування шлаку в 3 кг протягом п'яти хвилин повністю перетворюється в окатиші розміром 10-20мм. Оптимальна вологість при цьому становила 17,7%.

При оптимальних параметрах процесу огрудкування були отримані окатиші, які мали міцність на скидання в сирому вигляді 2,5 скидання і в підсушеному (температура сушки 105-115<sup>0</sup>) - 0,5 скидання. Разміцнення окатишів при

підсушуванні можна пояснити інтенсивним виділенням великої кількості вологи. Зменшення вологості до 10% призводить до різкого падіння міцності, яка при вологості 5% знижується до нуля.

З наведеного видно, що міцність як сирих, так і підсушених окатишів недостатня для організації випалу або сушіння останніх без їх руйнування.

Тому в другому етапі дослідів по обкочуванню шлаків металевого марганцю на підставі літературних даних [27] для підвищення міцності сирих і підсушених окатишів застосовувалися зміцнюючі добавки.

### 3.3.7. Отримання окатишів з шлаку металевого марганцю із застосуванням зміцнюючих добавок

Для прискорення процесів обкочування і підвищення міцності сирих і підсушених окатишів в вихідну шихту для огрудкування вводили в різних кількостях наступні зміцнюючі добавки: бентонітову глину, водний розчин сульфітно-спиртової барди, а також рідке скло.

Оптимальні параметри процесу огрудкування відвального шлаку металевого марганцю та характеристика сирих і обпалених окатишів без зміцнюючих добавок і з їх застосуванням наведені в таблиці 3.3.

Бентонітову глину додавали в кількості 1% і 3% до навішування шлаку металевого марганцю.

Добавка 1% бентонітової глини при оптимальній вологості 17,7% дозволила збільшити вихід окатишів розміром 10-20мм до 90%, проти 55% при вологості 13%. Відбулося збільшення міцності окатишів на скидання з 4,0 скидань при вологості 13% до 15,8 - при вологості 17,7.

Добавка 1% бентоніту дозволила збільшити також міцність обпалених окатишів до 50кг (окатиші проти 3 кг) окатиш без зміцнюючих добавок.

Збільшення добавки бентоніту до 3% при оптимальній вологості 21% забезпечило подальше збільшення міцності сирих і обпалених окатишів, яка відповідно склала 32 скидання і 70 кг/окатиш.

Таблиця 3.3 - Оптимальні параметри процесу виготовлення окатишів і їх властивості

№ п / п	варіанти	Вологість, %	Сер.розмір и окатишів (мм)	Вихід окатишів сер. розміру, %	Міцність сирих окатишів (к-ть скидань)	Міцність сухих або обпал.окатишів (кг / окат.)
1	без добавок	17,7	10-20	90	2,5	3
2	1% бентоніту	17,7	10-20	90	15,8	50
3	3% бентоніту	21,0	15-20	76	32,0	80
4	1% рідкого скло	18,8	10-15	59	5,0	35
5	2% рідкого скло	19,2	10-15	61	6,8	50
6	4% рідкого скло	19,3	10-15	72	9,2	80
7	6% рідкого скло	19,6	10-20	60	13,4	100
8	1% сульфітно-спиртової барди	15,8	20	75	11,6	15
9	2% сульфітно-спиртової барди	20,7	10-20	78	22,6	25
10	4% сульфітно-спиртової барди	17,3	5-10 (50%) 10-20 (50%)	72	73,2	50
11	6% сульфітно-спиртової барди	16,4	10-20	75	100	60
12	8% сульфітно-спиртової барди	15,6	10-15	67	100	70

Додавання водного розчину сульфітно-спиртової барди як зміцнюючої добавки проводилося в кількості 1,2,4,6 і 8%.

При добавці 1 і 2% барди при оптимальній вологості 15,8% і 20,7% вихід сирих окатишів склав відповідно 75% і 78%; міцність сирих окатишів на скидання 11,6 і 22,6 скидань, а міцність сирих окатишів 15 і 25 кг/окатиш.

Добавка барди в кількості 4% дозволила значно збільшити міцність як сирих, так і сухих окатишів, які відповідно склали 73,2 скидань і 50 кг/окатиш.

Збільшення добавки сульфітної барди до 6 і 8% при оптимальній вологості 16,4 і 15,6% відповідно забезпечило подальше збільшення міцності сирих окатишів, яка склала в обох випадках більш ста скидань, а міцність сухих окатишів - 60 кг/окатиш і 70 кг/окатиш.

Введення в суміш для обкочування розчину рідкого скла вироблялося в кількості 1; 2; 4 і 6% до навішування відвального шлаку металевого марганцю.

Добавка 1 і 2% рідкого скла при оптимальній вологості 18,8 і 19,2% відповідно, хоча і незначно збільшила міцність сирих окатишів, яка склала 5,0 і 6,8 скидань, зате міцність обпалених окатишів різко зросла і дорівнювала 35 і 50 кг/окатиш.

Подальше збільшення добавки рідкого скла до 4 і 6% призвело до зростання міцності як сирих, так і обпалених окатишів.

При оптимальній вологості 19,3 і 19,6% відбулося подальше збільшення міцності окатишів до 9,2 і 13,4 скидань. Різко зросла міцність обпалених окатишів. Вона склала відповідно 80 і 100 кг/окатиш.

Вихід придатних окатишів розміром 10-20 мм в разі добавки рідкого скла був такий же, як і при застосуванні інших зміцнюючих добавок. Слід зазначити при цьому, що близько 15-20% окатишів мали неправильну форму.

### 3.4. Дослідження процесу виплавки феросилікомарганцю з використанням відвальних марганецьвмісних шлаків

Для того, щоб підібрати оптимальне співвідношення відвального шлаку товарного феросилікомарганцю і металевого марганцю при лабораторних плавках було складено вісім варіантів шихтовок (табл. 3.4), що задовольняють за своїм складом отриманню стандартного феросилікомарганцю.

Таблиця 3.4 - Склад навісок шихти для проведення лабораторних плавок

найменування матеріалу	варіанти							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Марганцевий концентрат (48% Mn), г	58	46	46	-	-	-	-	-
Коксик, г	17	18	18	19	12	12	10	12
Кварцит, г	17	13	10	-	-	-	-	-
Сталева стружка, г	2	2	2	2	2	2	2	2
Доломіт, г	4	-	3	-	-	-	-	-
Відвальний шлак металевого марганцю, г	-	21	-	10	26	34	44	43
Відвальний шлак товарного феросилікомарганцю, г	-	-	21	69	60	52	44	43



У лабораторних дослідженнях використовували відвальні шлаки з хімічним складом, наведеним у таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 - Хімічний склад застосовуваних відвальних шлаків, %

Найменування	Mn	FeO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P
Відвальний шлак феросилікомарганцю	13,0	0,5	47,0	16,0	10,0	3,5	0,018
Відвальний шлак металевого марганцю	15,5	0,3	28,0	45,0	3,0	3,0	0,012

Плавки проводилися на лабораторній печі Таммана. Замір температури здійснювався вольфрамо-ренієвою термопарою. Навіщування шихти після ретельного перемішування направлялося в графітовий тигель і після повного її розплавлення здійснювалася витримка протягом 30 хвилин при температурі 1600<sup>0</sup>.

Хімічний склад отриманого металу і шлаку, а також розподіл основних елементів між продуктами плавки наведені в таблицях 3.6 і 3.7.

Таблиця 3.6 - Хімічний склад продуктів лабораторних плавки

№ варіанти	Середній хімічний склад, %										
	метал				Шлаки						
	Mn	Si	C	P	Mn	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P
1	68,5	17,3	2,3	0,3	16,3	14,2	4,2	46,0	0,6	11,9	0,018
2	68,2	18,1	2,4	0,2	11,9	23,7	4,1	42,3	0,35	10,0	0,018
3	69,3	16,0	2,5	0,22	12,3	23,2	4,7	45,0	0,48	12,5	0,018
4	65,2	20,6	1,6	0,11	8,8	22,4	3,9	45,1	0,53	15,0	0,005
5	68,0	19,6	1,8	0,09	7,5	28,3	3,0	45,2	0,7	11,1	0,005
6	69,8	18,3	1,9	0,07	6,6	31,7	3,4	44,7	0,7	8,1	0,005
7	67,5	17,2	2,0	0,06	7,5	38,9	2,9	41,1	0,8	6,6	0,005
8	70,5	18,5	1,9	0,07	6,6	34,0	3,2	43,4	0,8	7,9	0,005

Як видно з представлених даних, введення в шихту відвального шлаку металевого марганцю помітно знижує питому витрату марганцевої руди (близько 20%), кварциту (приблизно на 20%) і повністю виключає застосування доломіту. Основність шлаку зростає при цьому з 0,4 до 0,66. Кратність шлаку при цьому

збільшується з 0,66 до 0,86. Добавки відвальних шлаків в шихту помітно знижують вміст фосфору в металі (з 0,3% до 0,2-0,22%).

Таблиця 3.7 - Розподіл основних елементів між продуктами плавок

№ варіанти	Розподіл основних елементів, %									крат- ність шлаку	основ- ність шлаку
	марганець			кремній			фосфор				
	ме- тал	шлак	ульот	ме- тал	шлак	ульот	ме- тал	шлак	ульот		
1	76,4	11,9	11,7	51,5	42,0	6,5	74,6	3,0	22,4	0,66	0,40
2	77,7	11,5	10,8	48,1	44,3	7,6	63,5	4,8	31,7	0,86	0,66
3	72,8	14,7	12,5	36,8	54,9	8,3	63,1	5,9	31,0	1,13	0,62
4	39,6	41,8	18,6	10,4	83,6	6,0	62,7	8,9	28,4	7,84	0,57
5	49,5	29,4	21,1	12,5	72,5	15,0	65,6	7,8	26,6	5,332	0,69
6	60,5	25,2	14,3	14,4	72,6	13,0	64,6	7,4	28,0	4,53	0,78
7	63,7	27,3	10,0	15,3	66,7	18,0	62,6	6,8	30,6	3,90	1,01
8	69,0	21,6	9,4	17,1	62,6	20,3	71,0	7,0	22,0	3,31	0,86

Таким чином, виплавка феросилікомарганцю з різним співвідношенням відвальних шлаків (варіанти 4-8) показала повну можливість отримати стандартний феросилікомарганець з вельми низьким вмістом фосфору (нижче 0,1%).

При аналізі отриманих даних був виведений ряд залежностей. Зі зміною навішування шлаку металевого марганцю в рудній частині шихти закономірно змінюються вміст марганцю в шлаку (від 9% до 6,5%), вміст марганцю в металі (від 65% до 70%) (рис. 3.9) і вміст кремнію в металі ( від 20,5% до 17%) (рис. 3.10). Так само закономірно змінюється вихід металу і кратність шлаку (рис. 3.11).

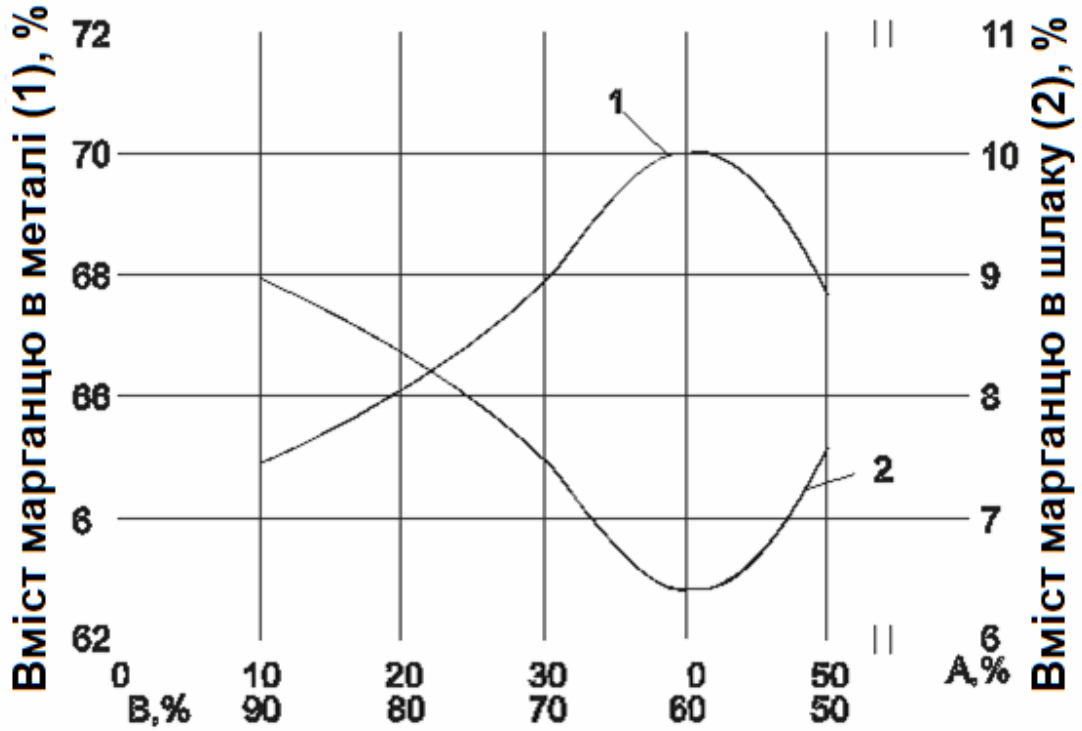


Рисунок 3.9. - Залежність вмісту марганцю в металі і вмісту марганцю в шлаку від зміни співвідношення в шихті відвального шлаку металевого марганцю (A) і феросилікомарганцю (B)

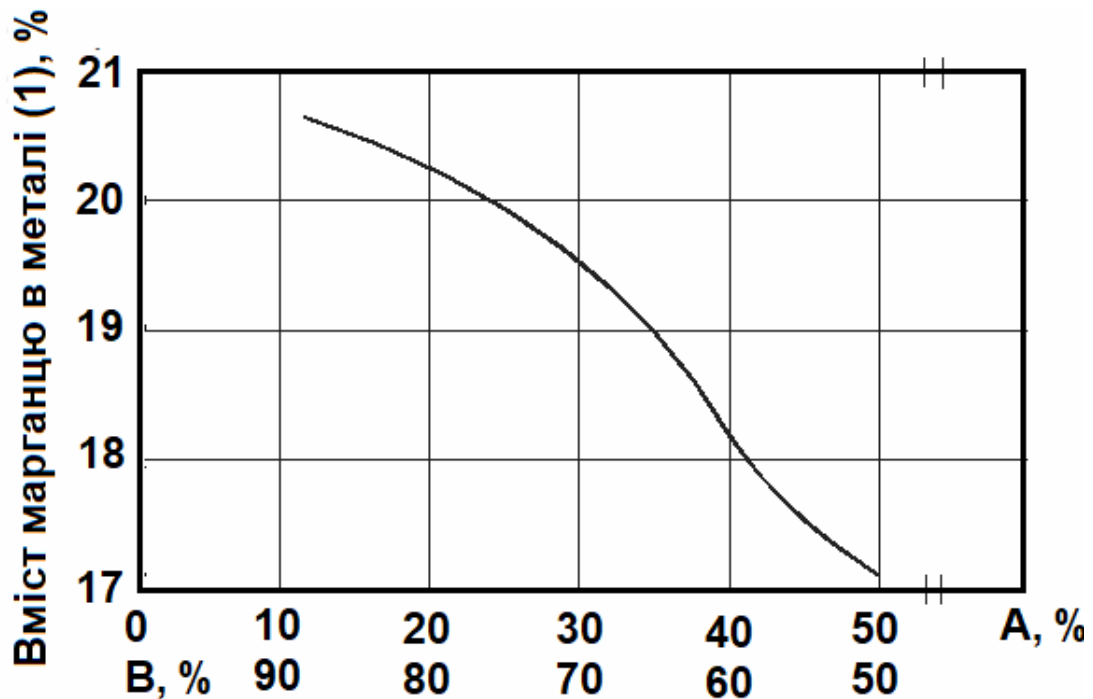


Рисунок 3.10. - Залежність вмісту кремнію в металі від зміни співвідношення в шихті відвального шлаку металевого марганцю (A) і феросилікомарганцю (B)

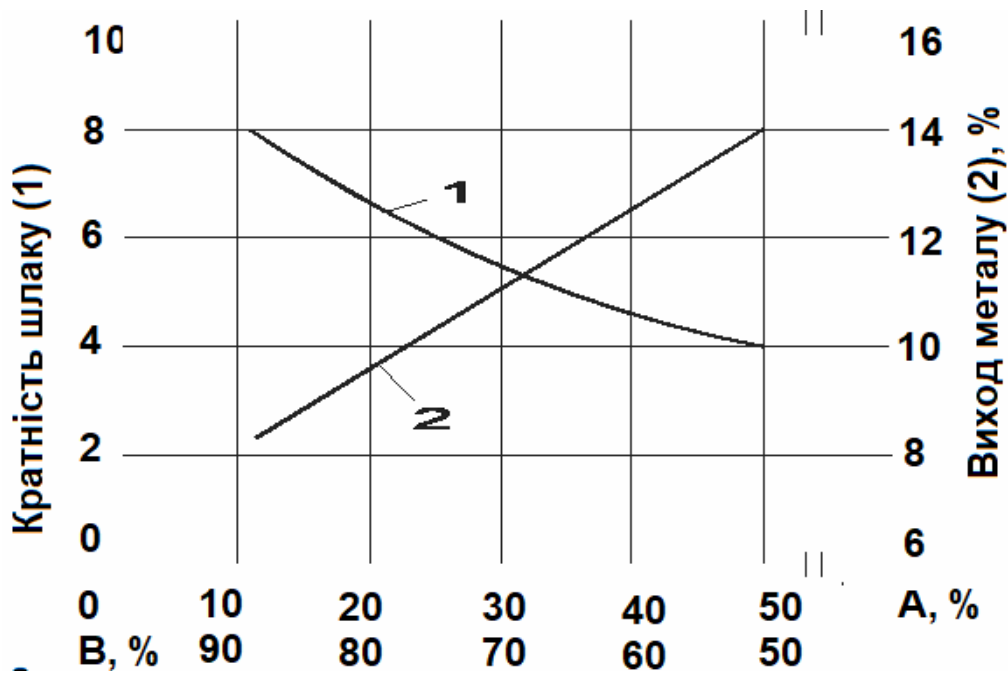


Рисунок 3.11. - Залежність кратності шлаку і виходу металу від зміни співвідношення в шихті відвального шлаку металевого марганцю (А) і феросилікомарганцю (В)

Залежність вилучення марганцю від складу рудної частини шихти показана на рисунку 3.12. Максимальне вилучення марганцю (64-69%) досягається при співвідношенні шлаку металевого марганцю та шлаку феросилікомарганцю 1:1. Пояснюється це, по-видимому, тим що в цьому випадку основність шлаку (продукту плавки) була найбільш близька до оптимальної.

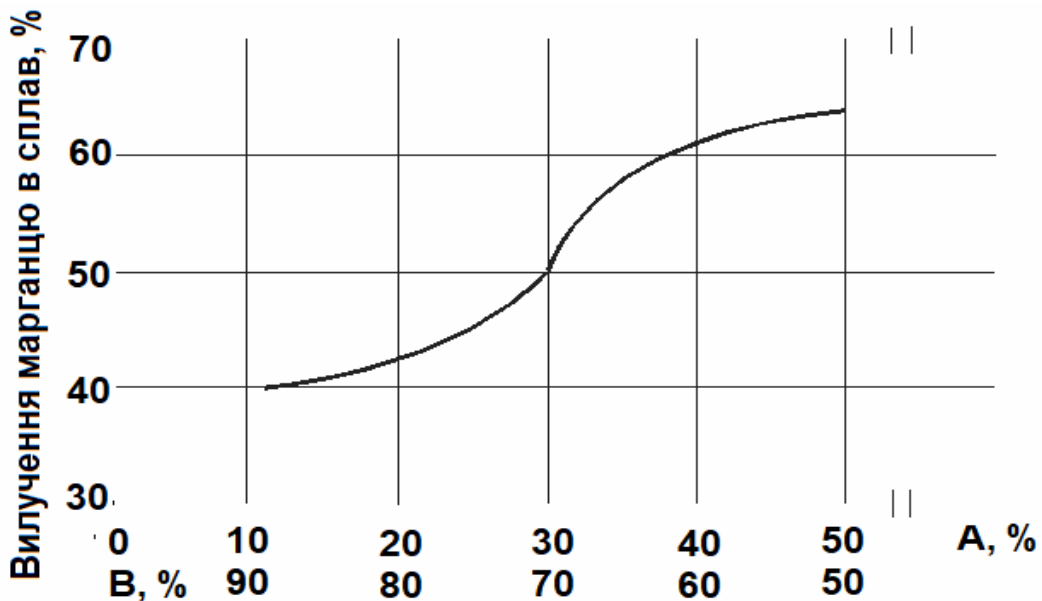


Рисунок 3.12. - Залежність вилучення марганцю в сплав від зміни співвідношення в шихті відвального шлаку металевого марганцю (А) і феросилікомарганцю (В)

У зв'язку з цим розглянуті залежності вмісту марганцю в шлаку, марганцю в металі, кремнію в металі і вилучення марганцю від основності шлаку. Обробка результатів лабораторних плавок показала, що зі збільшенням основності (при постійній температурі) вміст кремнію в металі закономірно знижується, вміст марганцю в металі досягає максимуму при основності близько 0,85, мінімальний вміст марганцю в шлаку досягається при основності 0,8-0,85. Максимальному вилучення марганцю відповідає основність 0,95.

## 4 РОЗРОБКА І ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВІ ВИПРОБУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ ДРІБНИЦІ МАРГАНЦЕВИХ РУД

### 4.1 Розробка технології виробництва марганцевих окатишів

У цьому розділі представлені результати досліджень по розробці ефективної технології виробництва безвипалювальних окатишів з використанням сполучної добавки і відновника. Запропонований метод дозволить отримувати окатиші з використанням матеріалу класу 0-5 мм, тобто виключається найбільш витратна частина технології виробництва окатишів - здрібнення. Важливо також, що безвипальний огрудкований матеріал майже незмінно зберігає склад і властивості вихідної сировини, внаслідок чого в них процеси відновлення починаються раніше і протікають більш інтенсивно.

Необхідна міцність окатишів досягається за рахунок підбору сполучних компонентів (виду і кількості). Нами в якості сполучного матеріалу пропонується використовувати глину. Хімічний склад марганцевої руди і глини представлений в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 - Хімічний склад глини

матеріал	Вміст, %								
	Mn	Fe <sub>заг.</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	S	ппп
Марганцева руда	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

За співвідношенням SiO<sub>2</sub> до Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вона відноситься до отточених глин і може одночасно замінити флюсуючі добавки для регулювання шлакового режиму плавки при переході з тридиміт-воластонітових до воластоніт-анортітовим шлакам. Основним мінералом в глині є гідроалюмосилікати, а також присутні польовий шпат і кварц. Дану глину можна віднести до групи легкоплавких глинистих порід, що мають відносно низьку температуру спікання.

Лабораторні досліді по огрудкуванню марганцевої руди крупністю 0-5 мм проводили на тарілчастому грануляторі діаметром 380 мм, висотою борту 80 мм і кутом нахилу 40°. Швидкість обертання гранулятора постійна і дорівнювала 20 об/хв. Час обкочування становив 20-25 хвилин. Перед подачею на гранулятор шихта попередньо перемішувалася зі зволоженням до 3-4% для запобігання пилоутворення. Хімічний і технічний склади коксу представлені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 - Хімічний і технічний склади коксу

матеріал	Вміст, %										
	A <sup>c</sup>	W <sup>p</sup>	S	C <sub>Тв</sub>	V <sub>(пшп)</sub>	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 коксу	-	-	-	-	-	49,5	22,8	17,9	5,3	3,48	0,94

Фракційні склади вихідних матеріалів представлені в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 - Гранулометричний склад вихідних матеріалів

матеріал	Вміст фракцій, %							
	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
марганцева руда	0,7	1,7	15,8	12,1	13,6	20,3	17,25	17,3
Відсів коксу	-	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	

Кількість глини в шихті варіювали від 0 до 10%, а коксик задавали в кількості 5-10% в шихту з 10% глини. Кількість води змінювали в межах 7-12%. В отриманих сирих котунах оцінювали вміст води, визначали гранулометричний склад, міцність на стиск і скидання з висоти 300 мм. Сирі окатиші сушили в шафі при температурі 100 °C протягом 3-х годин, потім визначали міцність сухих окатишів на стиск.

Проведені лабораторні досліді по обкочуванню марганцевої руди

крупністю 0-5 мм, показали, що процес огрудкування при добавці 5 і більше відсотків глини йде інтенсивно з утворенням гранул розміром 10-25 мм (як за традиційною технологією виробництва окатишів з тонкоподрібнених концентратів). Оптимальна вологість при цьому склала 10-12%.

Крупність гранул регулюється зміною швидкості обертання гранулятора і подачею води під час грануляції на шихту. Подачу останньої порції води закінчували за 5 хвилин до закінчення процесу. При надлишку вологи окатиші стають пластичними. Основні результати представлені в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 - Якість сирих і сухих окатишів

№ окатишів	Склад шихти, %			сирі окатиші		сухі окатиші
	марганцева руда	глина	коксик	Міцність на стиск, кг / окатиш	міцність на скидання, раз	Міцність на стиск, кг / окатиш
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

Помітне поліпшення процесу огрудкування і міцності готових гранул починається при добавці 5 і більше відсотків глини. При вмісті в шихті 10% глини міцність сирих окатишів виросла більш ніж в 2 рази, а сухих - більш ніж в 3 рази в порівнянні з базовим варіантом і склала відповідно 0,95 і 16,1 кг/окатиш (таблиця 4.4), що цілком прийнятно для використання їх при плавці в руднотермічній печі без подальшого випалення.

Добавка в шихту до 10% коксика вплинула незначно на міцність окатишів (таблиця 4.4 дослід 5), що говорить про вирішальний вплив на міцність огрудкованих крупнозернистих матеріалів виду і кількості сполучних. Встановлено також, що для всіх дослідних окатишів зі збільшенням крупності (в межах 10-25 мм) показники міцності зростають. З додаванням сполучних розбіг по міцності для гранул різної крупності зростає.

Для оцінки впливу температури нагріву на міцність окатишів їх нагрівали в



лабораторній муфельній печі в атмосфері повітря до 1000°C зі швидкістю 5,5°C в хвилину. По ходу нагріву відбиралися проби при температурах 100°, 200°, 400°, 600°, 800° і 1000°C. Відібрані проби, після охолодження в природних умовах до кімнатної температури, досліджені на міцність.

У таблиці 4.5 і на рисунку 4.1 показана зміна міцності огрудкованого матеріалу при нагріванні до 1000°C.

Таблиця 4.5 - Міцність окатишів після нагрівання

№ окатишів	Склад шихти, %			Міцність на стиск, кг окатиш					
	марганцева 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

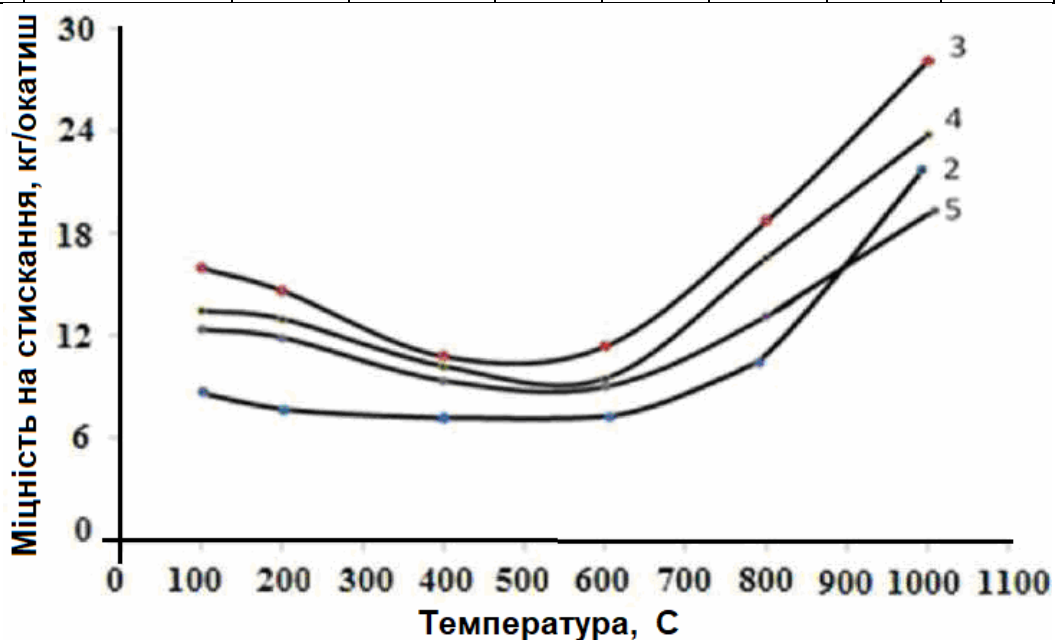


Рисунок 4.1 - Вплив температури нагрівання на міцність марганцевих окатишів (Цифри у кривих - номери окатишів за таблицею 4.5)

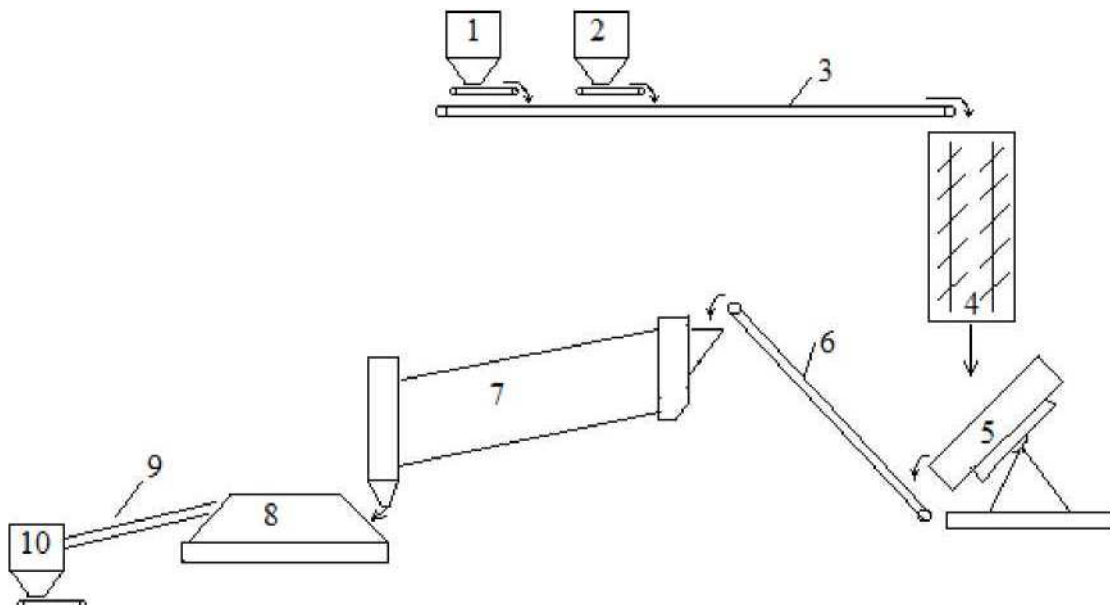
При нагріванні дослідних окатишів від 100 до 600°C має місце незначне зниження міцності, що пояснюється підвищенням пористості структури окатишів за рахунок видалення газоподібних продуктів, що утворюються при фазових перетвореннях. Зміцнення окатишів починається при температурі 600°C і вище, що можна пов'язати з розвитком процесу плавлення низькотемпературних фаз, які утворюють в'язкий розплав, що служить цементуючою зв'язкою прилеглих з ним

мас шихти. При  $1000^{\circ}\text{C}$  міцність обпалених окатишів, в порівнянні з міцністю при  $100^{\circ}\text{C}$ , зростає в 1,5-2 рази. При цьому максимально досягнута міцність склала 28,1 кг/окатиш для окатишів з 10% глини. При візуальному спостереженні відзначено, що нагрів окатишів до  $1000^{\circ}\text{C}$  не призводить до зміни форми окатишів і їх руйнування, а при температурі понад  $1000^{\circ}\text{C}$  всі окатиші зазнають помітне розм'якшення і оплавлення. При підвищенні витрати глини ступінь розм'якшення і оплавлення зростає.

Таким чином, проведені лабораторні дослідження показали можливість отримання висушених при  $100^{\circ}\text{C}$  окатишів з дрібниці руди фракцій 0-5 мм, з використанням відновника і глини в якості сполучного матеріалу, які задовольняють, по міцності вимогам до шихтових матеріалів для плавки в низькошахтних руднотермічних печах.

#### 4.2 Відпрацювання і дослідно-промислові випробування технології виробництва марганцевих окатишів із застосуванням глини і коксика

На рисунку 4.2 представлена технологічна схема виробництва марганцевих окатишів



1 - бункер руди; 2 - бункер глини; 3,6 - транспортер; 4 - змішувач лопатевий двохвалковий; 5 - тарілчастий гранулятор; 7 - сушильний барабан; 8 - аерожолоби; 9 - елеватор; 10 бункер окатишів

Рисунок 4.2 - Технологічна схема виробництва марганцевих окатишів

Марганцева руда фракції 0-5 мм з відкритого складу руди подається в бункер руди 1 (рисунок 4.2). З приймального бункера за допомогою електровібраційного живильника руда подається на стрічковий конвеєр 3. Надалі руда надходить в змішувач 4. Попередньо просушена і мелена глина подається в бункер глини 2 і далі транспортером 3 в змішувач. Дозована шихта перемішується протягом 10 хвилин в двовалковому лопатному змішувачі та подається в тарілчастий гранулятор 5, де остаточно зволожується і огрудковується. У міру формування окатишів здійснюється безперервне розвантаження сирих окатишів на стрічковий конвеєр 6, здійснює завантаження окатишів в сушильний барабан 7. З барабана окатиші потрапляють в аерожолоба 8, де охолоджуються потоком повітря. Готові окатиші подаються елеватором 9 в приймальний бункер окатишів 10 і далі на склад руди,

Відпрацювання технології огрудкування проводили на грануляційній чаші діаметром 1200 мм, висотою борту 150 мм і швидкості обертання 18-25 об/хв., Кутом нахилу 42-50°С.

Процес огрудкування в чашевому скомшувачі добре спостерігається і управляється. Управління ведеться за рахунок зміни кута нахилу, числа обертів, зволоженням певних місць рухомих потоків матеріалу. Зі збільшенням часу грануляції (30 хвилин і більше) і вологості в межах 9-13% вихід великих фракцій збільшується. Кожного разу огрудкування 30-35 хвилин і вологості 12-13% має місце утворення гранул розміром до 40 мм.

При оптимальних параметрах огрудкування - вологості 9-10 % і часу огрудкування 25 хвилин, вихід фракції 10-15 мм склав 80% і більше.

При нормальному ході процес характеризується утворенням окатишів однакового розміру (10-15 мм). Процес формування окатишів порушувався в основному з трьох причин:

1. перезволоження шихти, що комкується, більше 10-12%;
2. недолік або надлишок сполучного (глини);
3. подача марганцевої руди і глини в кількості перевищує продуктивність гранулятора.

При перезволоженні шихти, що комкується, в грануляторі

перетворювалася в брудоподібну масу і процес огрудкування виходив з нормального режиму. Для виходу з ситуації, що склалася було потрібно негайне відключення подачі води в гранулятор і змішувач і вести процес «в суху». В результаті вжитих заходів процес повертався в нормальний режим, при цьому на проміжній стадії утворювалися більші перезволожені окатиші розміром більше 25 мм, що володіють низькою міцністю.

При нестачі глини в суміші процес огрудкування йде також незадовільно. Внаслідок нестачі сполучного, шихта має недостатню комкуємість і утворення окатишів йде мляво. Отримані окатиші володіли недостатньою сирою міцністю і руйнувалися при транспортуванні до сушильного барабану, а також і в самій печі. При надлишку сполучного (більше 10%) утворення окатишів йде нормально, міцність окатишів цілком задовільна, і вони набувають пластичні властивості. Але при всьому позитивному впливі надлишку сполучного на умови огрудкування, слід враховувати.

Оптимальний вміст глини в суміші можна контролювати роздавлюючи сирі окатиші, що вийшли з гранулятора. При цьому критерієм служить пластичність окатишів: при надлишку сполучного окатиші мають надмірну пластичність, що нагадує пластилін, в цьому випадку необхідно знизити навішування глини в шихті; при нестачі сполучного окатиші практично не мають пластичності і при стисканні легко руйнуються і нагадують на дотик піскувату масу.

При подачі марганцевої руди і глини в кількості, що перевищує продуктивність гранулятора, відбувається спочатку зменшення розмірів видаваних гранулятором окатишів, а потім і зовсім видача неокомкованої маси. Для виходу з ситуації, що склалася необхідно призупинити подачу в гранулятор шихти, знизити витрату руди і глини і відновити подачу шихти, після того як в грануляторі утворюється окатиші необхідного розміру.

В ході експериментальних досліджень встановлено такі параметри огрудкування:

кут нахилу чаші до горизонту - 42°;

швидкість обертання 18 об/хв;

вологість 9-10%.

Напрацювання промислової партії окатишів здійснювали за відпрацьованою технологією за двома варіантами шихтовки:

дрібниця марганцевої руди фракції 0-5 мм - 90% і 10% глини (варіант 1);

дрібниця марганцевої руди фракції 0-5 мм - 85%, глини - 10% і відсівання коксика - 5% (варіант 2).

Хімічний і технічний склади коксу представлені в таблиці 4.2.

Хімічний склад марганцевої руди і глини представлені в таблиці 4.6.

Таблиця 4.6 - Хімічний склад марганцевої руди і глини

матеріал	Mn <sub>заг.</sub>	Fe <sub>заг.</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P	S	ппп
марганцева руда	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

Напрацювання промислової партії окатишів проводили на грануляційній чаші діаметром 1200 мм, висотою борту 150 мм і швидкості обертання 18-25 об/хв., кутом нахилу 42-50°С.

Огрудкування дослідних шихт проходило задовільно. Вихід фракції - 5 мм не перевищував 10%. Міцність окатишів після сушки на стиск склав 15,5-20,0 кг / окатиш і скидання з висоти 300 мм 21-24 разів, що цілком задовольняє, по міцностним вимогам до шихтових матеріалів для плавки в руднотермічних печах (15-25 кг/окатиш за вимогами ТУ).

Сушку окатишів проводили в обертовому сушильному барабані.

Характеристика сушильного барабана:

довжина - 22 м;

діаметр - 3,2 м;

кут нахилу 2°52';

число обертів 9 об/хв;

температура газу на виході 150°С.

Процес сушіння безперервний, завантаження в сушильний барабан проводилося через бункер за допомогою віброживильника за допомогою

стрічкового конвеєра. Рух матеріалів і продуктів згоряння здійснюється прямотоком.

При продуктивності барабана 6-8 тонн/год, залишкова волога в котунах не перевищувала 2-х відсотків, а міцність їх склала 15,5-20,0 кг/ок, що цілком задовольняє вимогам до шихтових матеріалів для плавки в руднотермічних печах (за вимогами ТУ).

Таким чином, розроблена технологія виробництва безвипалювальних марганцевих окатишів з висококремнистої марганцевої руди фракції 0-5 мм без дрібнення з використанням відновлення і в якості сполучного матеріалу глини.

Дослідно-промислові випробування показали можливість отримання висушених при 100<sup>0</sup>С безвипалювальних окатишів з дрібниці руди фракцій 0-5 мм, з використанням відновника і глини в якості сполучного матеріалу, з середньою міцністю 15,5-20,0 кг/окатиш, які задовольняють, по міцностним вимогам до шихтових матеріалів для плавки в руднотермічних печах (15-25 кг/окатиш за вимогами ТУ).

### **4.3 Дослідження з розробки технологічних параметрів виплавки феросилікомарганцю з використанням марганцевих окатишів і кам'яного вугілля**

Дослідні плавки з відпрацювання технологічних параметрів плавки феросилікомарганцю з використанням марганцевої руди і дослідних марганцевих окатишів проведені на дослідній руднотермічній печі (з струмопровідною подиною) потужністю 200 кВА. Стінки печі футеровані шамотною цеглою. Ванна печі виконана у вигляді еліпса з осями 50-60 см, витягнутого в бік льотки. Відстань від електрода до льоточного блоку 17-18 см, до задньої стінки печі 27-28 см. Глибина ванни складає 30-35 см. Подина печі виконана з набивної подової маси, яка піддається коксуванню протягом 8 годин під струмом з періодичним відключенням печі. Поверхня поду нахилена під кутом 5-7<sup>0</sup> в напрямку льоточного отвору, що забезпечує більш легкий вихід сплаву із зони відновлення. Трансформатор печі має чотири ступені вторинного напруги: 18,2 В; 24,4 В; 36,6 В

і 48,8 В. У період експериментів працювали на напрузі 24,4 В. Піч має графітовий електрод діаметром 150 мм. Для розкриття і пропалювання льотки була підготовлена система з графітовим електродом діаметром 30 мм, а для закриття льоточного отвору використовувалася вогнетривка глина.

В експерименті випробовували два види окатишів:

- марганцеві окатиші з добавкою, в якості сполучного, глини (10%);
- марганцеві окатиші, що містять у складі шихти 10% глини і додатково до 5% коксика.

До складу всіх дослідних шихт для формування волластоніт-анортит-діопсидових шлаків, вводили доломіт, кількість якого ставили з розрахунку отримання в шлаку 5-10% MgO. Хімічний склад шихти дослідних плавок представлений в таблиці 4.10. Проведено чотири варіанти дослідних плавок (таблиця 4.7).

Таблиця 4.7 - Хімічний склад шихтових матеріалів

Найменування матеріалу	Вміст, %							
	Mn <sub>заг</sub>	Fe <sub>заг</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P	S
марганцева руда	30,0	5,6	0,60	2,64	28,24	3,36	0,03	0,03
окатиші (Руда + глина)	27,27	5,7	0,72	2,54	30,73	4,46	0,04	0,04
окатиші (Руда + глина + кокс)	25,7	5,8	0,70	2,43	31,0	4,6	0,04	0,04
доломіт	-	0,51	21,22	30,78	1,01	0,47	н.д.	0,11
вапно	-	0,53	0,4	0,4	93,29	1,42	-	-

Плавка № 1 (базова) проведена з використанням марганцевої руди. У шихті дослідних плавок № 2 і № 3 використані два різновиди марганцевих окатишів. У плавці № 4 частина коксика (до 30% по вуглецю) замінена високозольним вугіллям.

Результати випробувань наведені в таблицях 4.8, 4.9, де представлені основні показники дослідних плавок і хімічні склади продуктів плавки.

Таблиця 4.8 - Показники крупно-лабораторних плавок

показники	варіанти			
	I	II	III	IV
1. Тривалість процесу, год.	6	6	6	6
2. Витрата матеріалів, кг:	100			
марганцева руда				
Марганцеві окатиші (руда + глина)	-	100	-	-
Марганцеві окатиші (руда + кокс + глина)	-	-	100	100
доломіт	17	13	14	16
Кокс	21	21	11	5
вугілля	-	-	-	17
3. Отримано сплаву, кг	33,52	32,93	33,93	35,42
4. Середній хімічний склад сплаву, %	64,42	63,76	64,29	65,89
Mn				
Si	17,23	17,21	17,16	18,29
Fe	16,14	16,78	16,30	15,66
C	1,53	1,51	1,58	1,35
S	0,01	0,01	0,01	0,01
P	0,10	0,14	0,13	0,12
5. Середній хімічний склад шлаку, %	15,07	12,53	9,75	6,23
MnO				
FeO	0,56	0,54	0,55	0,52
SiO <sub>2</sub>	44,69	45,58	47,13	46,80
MgO	9,77	9,71	10,08	10,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,24	13,93	14,20	18,23
CaO	18,50	17,52	18,10	17,83
6. Отримано шлаку, кг	37,01	36,51	36,10	39,58
7. Основність (CaO + MgO / SiO <sub>2</sub> )	0,63	0,6	0,6	0,6
8. Кратність шлаку	1,10	1,11	1,06	1,12
10. Витяг марганцю в середньому, %	75	77	80	83

Виплавку феросилікомарганцю вели безперервним способом із завантаженням шихти в міру осідання колошника з періодичним випуском металу і шлаку через кожні 2 години в чавунні виливниці.

Перехід на магнезійні шлаки при сумарній основності  $\text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 = 0,6$  забезпечив стабільний технологічний режим дослідних плавок (таблиця 4.8). Процес плавки протікав рівно, колошник працював з рівномірним виділенням газу по всій його поверхні, шлакування і утворення свищів не спостерігалось. Шихта опускалася рівномірно самоходом, посадка електродів була глибокою, лютка відкривалася легко, розплав виходив активно. На базовій шихті температура колошника склала 600-700°C.



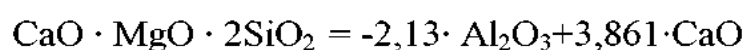
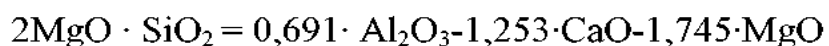
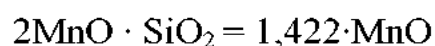
Таблиця 4.9 - Хімічний склад продуктів плавки

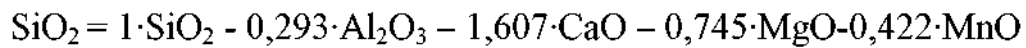
№ пл	Хімічний аналіз металу, %						Хімічний аналіз шлаку, %								кратність	основність
	Mn	Si	Fe	P	S	C	MnO	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S		
1 - Традиційна шихта (Руда)																
1	63,84	18,30	16,10	0,11	1,01	0,80	16,21	46,49	17,86	8,66	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 з застосуванням марганцевих окатишів (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 з застосуванням марганцевих окатишів (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 з застосуванням марганцевих окатишів (руда + глина + кокс + вугілля)																
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

При кратності шлаку 1,10 досягнута ступінь вилучення марганцю 75%. Дослідні плавки, проведені з використанням марганцевих окатишів, підтвердили їх задовільні якісні показники по механічній міцності і термічній стійкості. Руйнування окатишів як на верхніх, так і при відборі на нижніх горизонтах ванни печі, не спостерігалось. Піч працювала зі стабільним струмовим навантаженням і з високими техніко-економічними показниками. При підвищенні вмісту оксиду алюмінію в шлаку з 11 до 18% вміст оксиду марганцю в ньому знизилось з 15,07 до 6,23%, а ступінь вилучення марганцю зросла до 83% (таблиця 4.8). Ступінь вилучення кремнію перебував на рівні 38-39%. Отриманий сплав відповідав феросилікомарганцю марки MnC17. Використання марганцевих окатишів і гліноземвмісних матеріалів привело до зниження температури колошника з 600-700°C до 500-600°C, що в кінцевому підсумку позитивно позначиться на тепловому балансі плавки, а ступінь вилучення марганцю зросла до 83% (таблиця 4.8).

Однією з причин високих техніко-економічних показників дослідних плавок є також більш тісний контакт твердого вуглецю з рудою в огрудкованому матеріалі. При цьому забезпечується більше значення коефіцієнта використання вуглецю палива за рахунок зниження чаду, збільшення швидкості і ступеня відновлення провідних компонентів шихти.

На підставі термодинамічно-діаграмного аналізу визначили, що дослідні шлаки за складом розташовуються в фазовому п'ятивершиннику  $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2\text{-CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\text{-CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\text{-2MgO}\cdot\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ . Для даного пентатопу, по рівняннях трансформації фазового складу від вмісту первинних оксидів з використанням математичної моделі фазової діаграми системи  $\text{MgO-MnO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , були розраховані нормативні фазові склади дослідних шлаків по балансовим методом [30]:





Хімічний і фазовий склади дослідних шлаків виплавки феросилікомарганцю, який розрахований з використанням наведених вище рівнянь, представлені в таблиці 4.10.

Оптимальні результати плавки досягнуті при використанні в шихті високозольного вугілля і доломіту (варіант 4, таблиця 4.10).

Таблиця 4.10 - Середній хімічний і фазовий склади дослідних шлаків виплавки феросилікомарганцю

варіант плавки	Хімічний склад					фазовий склад				
	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 проведення розрахунків хімічні склади перераховані на 100%

З наведених даних видно, що введення в базову шихту глини і високозольного вугілля, що містять підвищену кількість глинозему забезпечує збільшення вмісту оксиду алюмінію в шлаку з 11 до 18%. Добавка в шихту доломіту, поряд з високоглиноземними матеріалами, перемістила склад кінцевих шлаків в рекомендовану для висококремнистих марганцевих руд область діопсид-анортітових шлаків, що містять анортітову фазу більш 50% (таблиця 4.10, шлак №

4), в якому як уже зазначалося, створюються оптимальні термодинамічні і кінетичні умови відновлення марганцю і кремнію. Задана кількість глинозему забезпечила утворення шлаку анортітового складу з вмістом залишкового кремнезему менше 3%, виключивши утворення геленіту, присутність якого веде до утворення коротких тугоплавких геленітних шлаків з високою активністю глинозему.

#### **4.4 Дослідно-промислові випробування технології виплавки феросилікомарганцю з використанням окатишів з дрібниці марганцевої руди**

Дослідно-промислові випробування по виплавці феросилікомарганцю марки MnC17 з використанням окатишів з дрібниці марганцевої руди проведено в промислових умовах.

Основним завданням дослідження була оцінка поведінки дослідних окатишів в умовах руднотермічної плавки і впливу їх на техніко економічні показники. Тому у всіх дослідах умови плавки були прийняті однакові і відповідають прийнятим на заводі. Це стосується питань оптимізації шлакового режиму плавки. Нами показано, що для переходу в оптимальну область волластоніт-анортіт-діопсидових шлаків співвідношення вугілля і коксика має становити не більше 50:50%. А на заводі, в зв'язку з дефіцитом і високою вартістю коксу, незважаючи на деяке погіршення показників, відпрацьована і впроваджена технологія виробництва феросилікомарганцю з заміною до 70% коксу високозольним вугіллям. Для забезпечення стабільного вмісту марганцю в сплаві не нижче 65% складу шихти регулюється введенням до 40% багатой по марганцю марганцевої руди. Хімічні склади шихтових матеріалів представлені в таблиці 4.11.

Таблиця 4.11- Хімічні склади марганцевої руди, коксу та вугілля

матеріал	Вміст, %								
	Mn <sub>заг</sub>	Fe <sub>заг</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P	S	ппп
Марганцева руда	38,5	4,2	9,2	9,9	1,1	1,4	0,07	0,1	15,0

Випробування проводилися на електропечі потужністю 25 МВА на ступені напруги 176-180 В і лінійній силі струму 70 кА. Рудна частина базової шихти складалася з 40% звичайної марганцевої руди і 60% марганцевої руди з вмістом 20% дрібної фракції.

У дослідних варіантах до складу рудної частини шихти 20% руди фракції 0-8 мм задавалася в огрудкованому вигляді: у варіанті 2 - окатиші з глиною, а в 3 варіанті - окатиші з глиною і коксом.

Склад шихти розраховували на отримання волластоніт-анортит-діопсидових шлаків з основністю по  $\text{CaO} + \text{MgO}/\text{SiO}_2 = 0,6$  і вмістом  $\text{MgO}$  10%. Як флюс використовується доломіт, а гліноземвмісний матеріал - високозольне вугілля.

Результати дослідно-промислових випробувань наведені в таблиці 4.12.

Таблиця 4.12 - Техніко-економічні показники дослідних і порівняльних плавок феросилікомарганцю

показники	базовий варіант	1 варіант	2 варіант
1. Тривалість, доба	3	3	2
2. Питома витрата матеріалів, кг / т:			
Звичайна марганцева руда, фракції 8-80 мм	1069	1071,0	1053,0
Дрібно фракційна марганцева руда, фракції (8-100 мм)	1603,0	803,4	829,0
Окатиші (10% глини)	-	803,4	-
Окатиші (10% глини, 5% коксу)	-	-	829,0
Вугілля високозольне	1131,0	1148,0	1144,0
Кокс	189,0	178,0	135,6
Кварцит (95,5% $\text{SiO}_2$ )	58,0	0	0
Доломіт (25,6% $\text{CaO}$ , 16,6% $\text{MgO}$ )	122,0	106,0	98,0
3. Отримано сплав, т	211,8	220,4	150,0
4. Отримано шлаку, т	177,9	176,3	115,5
5. Кратність шлаку (шл / ме)	0,84	0,8	0,77
6. Основність шлаку ( $\text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2$ )	0,6	0,6	0,6
7. Кількість $\text{MnO}$ в шлаку, %	15,1	14,0	12,8
8. Продуктивність печі, т/добу	70,6	73,5	75,0
9. Питома витрата ел.енергії, МВт/т	5,10	4,9	4,80
10. Витяг $\text{Mn}$ в сплав, %	74	75,5	76,5
11. Витяг $\text{Si}$ в сплав, %	44	45	48

Виплавка сплаву у всіх трьох варіантах характеризувалася стабільністю

електричного режиму, нормальним сходом шихти, відсутністю локальних газовиділень.

В цілому, в ході промислового експерименту марганцеві окатиші показали задовільну міцність. Руйнування їх як на верхніх, так і при відборі на нижніх горизонтах ванни печі, не спостерігалось. Ця обставина, в першу чергу, відбилосся на зниженні пиловиносу з печі. Використання огрудкованого матеріалу з виключенням дрібної фракції 0-8 мм зробило позитивний вплив на технологічні і техніко-економічні показники плавки (таблиця 4.12).

У порівнянні з базовим періодом продуктивність печі збільшилася на 4% і 6%, а витяг марганцю на 2 і 3% відповідно для 2 і 3 варіантів. На 4-8% знизилася кратність шлаків, і на 4-6% зменшилася питома витрата електроенергії. Сплав всіх варіантів містив не менше 65% Mn і 18% Si і відповідав марці MnC17. Більш високі техніко-економічні показники 3-го варіанту плавки підтвердили позитивний вплив більш тісного контакту твердого вуглецю з рудою в огрудкованому матеріалі на умови відновлення провідних компонентів.

Таким чином, результати крупно-лабораторних і дослідно-промислових випробувань по виплавці феросилікомарганцю показали, що марганцеві окатиші з дрібниці руди задовольняють, по міцності вимогам, що пред'являються до шихтових матеріалів для плавки в руднотермічних печах (15-25 кг/окатиш за вимогами ТУ). Висновок з шихти дрібниці фракцій 0-8 мм і подача їх в шихту у вигляді окускованого матеріалу (окатишів) підвищили техніко-економічні показники процесу плавки феросилікомарганцю марки MnC17.

## ВИСНОВКИ

1. Запаси багатих марганцевих руд в нашій країні поступово зменшується і все гостріше стає питання про використання бідних руд (карбонатних і оксидних) з низьким вмістом марганцю (25-27%) при високому вмісті в них фосфору (0,2% і більше). Тому відвальні шлаки, що містять 16-22% марганцю і 0,005-0,03% фосфору, які в даний час викидаються на звалище, можуть бути використані для отримання з них марганцевих сплавів. Використання протягом року відвальних шлаків товарного феросилікомарганцю і металевого марганцю тільки на Запорізькому заводі феросплавів дозволило б вивільнити близько 30 тис. тонн марганцевого концентрату з вмістом марганцю близько 40%.
2. Показана принципова можливість отримання міцних що не руйнуються при впливі атмосферних умов окатишів з розсипаючого відвального шлаку металевого марганцю із застосуванням в якості зв'язку рідкого скла. Оптимальна кількість сполучного становить 4 ... 6% при вологості 19%. Міцність окатишів становить 80-100 кг/окатиш.
3. Результати лабораторних плавок показують можливість зменшити питому витрату марганцевої руди (приблизно на 20%), кварциту (приблизно на 20%), а також виключити застосування доломіту при введенні в шихту відвального шлаку металевого марганцю при отриманні товарного феросилікомарганцю. Але при цьому слід очікувати підвищення питомої витрати електроенергії внаслідок зростання кратності шлаку.
4. Додаток відвальних шлаків металевого марганцю та феросилікомарганцю в шихту для виплавки товарного феросилікомарганцю помітно знижує вміст фосфору в металі (з 0,3% до 0,2 ... 0,22%).
5. Лабораторні плавки феросилікомарганцю з використанням в шихті тільки шлаків металевого марганцю та феросилікомарганцю в різних співвідношеннях показали, що оптимальна основність шлаку, при якій досягаються найкращі витратні коефіцієнти, становить 0,85 ... 0,90. При цьому витяг марганцю досягає 65 ... 69%, кратність шлаку - 3,3 ... 3,9.

6. Лабораторні плавки, проведені тільки з використанням відвальних шлаків, показують можливість отримання стандартного феросилікомарганцю з досить низьким вмістом фосфору (менше 0,1%).
7. З використанням результатів фізико-хімічних досліджень розроблена технологія огрудкування дрібниці марганцевої руди із застосуванням відновлення і сполучного матеріалу, в якості якого використовували глину.
8. Проведено аналіз мінерально-сировинної бази марганцевої сировини і сучасного стану проблеми огрудкування дрібних фракцій марганцевих руд. Показано, що для висококремнистих окислених руд, таких, наприклад, як марганцеві руди, які мають низьку міцність, найбільш ефективним способом огрудкування утвореної дрібниці при підготовці марганцевої руди в умовах феросплавного заводу є обкочування.
9. Проведено лабораторні дослідження з розробки технології виробництва безвипалювальних марганцевих окатишів, які показали, що міцність окатишів, висушених при температурі 1000С з вмістом в шихті 10% глини, зростає більш ніж в 3 рази в порівнянні з базовим варіантом і склала 16,1 кг/окатиш, що цілком прийнятно для використання їх при плавці в руднотермічній печі без подальшого випалення.
10. Розроблена і пройшла дослідно-промислові випробування технологія виробництва безвипалювальних марганцевих окатишів з висококремнистою марганцевою руди фракції 0-5 мм без здрібнення з використанням відновника і в якості сполучного матеріалу глини.
11. Дослідно-промислові випробування технології виплавки феросилікомарганцю з використанням марганцевих окатишів показали, що вихід із шихти дрібниці фракцій 0-8 мм і подача їх в шихту у вигляді огрудкованого матеріалу (гранул) забезпечили високі технологічні техніко-економічні показники процесу, з отриманням стандартного феросилікомарганцю марки MnC17.



**ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ**

1. Електронні ресурси. *Концепція розвитку горно-металургічного комплексу України до 2020 года* : веб-сайт. URL : [https://jurliga.ligazakon.net/news/21169\\_kontseptsiya-razvitiya-gorno-metallurgicheskogo-kompleksa-budet-opredelena](https://jurliga.ligazakon.net/news/21169_kontseptsiya-razvitiya-gorno-metallurgicheskogo-kompleksa-budet-opredelena) (дата звернення 01.12.2019)
2. Полещук П. Н., Шестаковский О. Ф., Лысенко Г. В., Борисов Э. П. Состояние ферросплавного производства в Украине и перспективы его развития / *Сталь*. 2003. №7. С.38 – 41.
3. Гасик М. И., Ганцеровский О. Г., Овчарук А. Н., Рогачев И. П. Ферросплавы Украины – 2000. Днепропетровск : Системные технологии, 2001. 143с.
4. Гасик М. И., Ганцеровский О. Г., Овчарук А. Н., Рогачев И. П. Ферросплавы Украины – 2000. Днепропетровск : Системные технологии, 2001. 143с.
5. Гасик М. И., Лякишев Н. П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов : учебник для вуза. СП Интермет Инжиниринг, 1999. 764с.
6. Величко Б. Ф., Гаврилов В. О., Гасик М. И. *Металлургия марганца Украины* : под общей и науч. ред. акад. НАН Украины М.И.Гасика. Киев : Техника, 1996. 472с.
7. Фоменко П. Г. Результаты лабораторных плавов товарного силикомарганца с использованием отвальных марганцевых шлаков / Тезисы докладов Всесоюзной науч.-тех. конференции «Производство марганцевых электроферросплавов и пути улучшения использования марганца». Днепропетровск : ДМетИ, 1964.
8. Емлин Б. И., Гасик М. И. *Справочник по электротермическим процессам*. Москва : Metallurgia, 1978. 228с.
9. Хитрик С. И., Гасик М. И., Кучер А. Г. *Электрометаллургия марганцевых ферросплавов*. Киве : Техника, 1971. 188с.
10. Бердышева Т. Т. Обогащение и окускование хромовых руд за рубежом. Бюл. ин-та «Черметинформация». 1977. № 15. С. 3-18.
11. Абдибеков Е. К. Развитие шлакопереработки на Серовском заводе ферросплавов. *Сталь*. 2008. №4. С. 41-42.

12. Грабеклис А. А., Арабули И. А., Ахобадзе Т. В. Освоение технологии пневмосепарации шлаков от производства силикомарганца. *Сталь*. 1984. № 9. С. 39-42.
13. Федоров Ю. О., Коренев О. В., Цой В. П. Возможности радиометрического обогащения и опробования полезных ископаемых. *Цветные металлы*. 1995. №8. С. 76-79.
14. Федоров Ю. О., Никифоров В. В., Рамзайцев Г. Н. Оценка эффективности рентгенорадиометрической сепарации карбонатной марганцевой руды Усинского месторождения. *Черная металлургия* : Бюл. ин-та «Черметинформация». 2008. № 6. С. 31-36.
15. Шемякин В. С., Скопов С. В., Федоров Ю. О. Рентгенорадиометрическая сепарация минерального сырья и техногенных відходів. Режим доступа : WWW: [nprk-technogen.ru](http://nprk-technogen.ru)
16. Арсентьев В. А., Тищенко К. И., Воробьев Н. К. Разработка технологии магнитного обогащения марганцевых шламов. *Черная металлургия* : Бюл. ин-та «Черметинформация». 1984. № 12. С. 49-51.
17. Николина Н. В., Рунов М. А., Магомедов К. Х. Исследование взаимосвязи состава и структуры марганецсиликатных систем с кинетикой восстановления марганца / В сб.: «Совершенствование технологии производства марганцевых сплавов». Тбилиси : Сабчота Сакартвело. 1983. – С. 123-126.
18. Гасик М. И., Гладких В. А., Лысенко В. Ф. О металлургическом переделе отвальных шлаков обогащения марганцевых шлаков и шламов обогащения марганцевых руд при производстве силикомарганца / *Металлургия и коксохимия*, Выпуск 49. 1976. С.6-14.
19. Гаврилов В. А., Гасик М. И. Силикотермия марганца. Днепропетровск: Системные технологии, 2001. 512с.
20. Гасик М. И., Лысенко В. Ф., Гладких В. А. Термодинамические и кинетические особенности восстановления марганца и кремния из высококремнистого марганцевого сырья. / *Тех. прогресс электрометаллургии марганцевых и кремнистых ферросплавов*. Днепропетровск. 1975. С. 77 – 80.

21. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. Москва : Стройиздат, 1972. 351с.
22. Карапетянц М. Х., Карапетянц М. Л. Основные термодинамические константы органических и неорганических веществ. Москва : Химия, 1968. 469 с.
23. Якушевич Н. Ф., Толстогузов Н. Ф., Муковкин В. Д. Активность кремния в сплавах Mn-Si-C / «Изв. Вузов. ЧМ». 1979. №2. С. 3-12.
24. Щедровицкий Я. С. Сложные кремнистые ферросплавы. Москва : Metallurgy, 1966. 176с.
25. Гасик М. И., Гладких В. А., Матвиенко В. А. Опытнo-промышленная выплавка силикомарганца с применением брикетированных шлаков собственного производства. / В сб.: «Совершенствование технологии производства марганцевых сплавов». Тбилиси : Сабчота Сакартвело. 1983. С. 490-494.
26. Елютин В. П., Павлов Ю. А., Левин Б. Е.. Ферросплавы. Москва : Metallurgy, 1951. 496с.
27. Ровенский И. И., Петров А. В. Производство окатышей из марганцевого флотоконцентрата / Сталь. №7. 1987. С. 17-20.
28. Производство ферросплавов. Шихтоподготовка и технология производства. – Тематический отраслевой сборник, №1-8. Москва : Metallurgy. – 1980.
29. Капельницкий В. Г., Касьян В. В., Кучер А. Г., Пашков Ю. П., Гринберг Л. Я. Исследование процесса окускования тонкодисперсных силикомарганцевых шихт / Сталь. 1974. №8. С. 710-13.
30. Акбердин А. А. Балансовый метод расчета равновесного фазового состава многокомпонентных систем / КИМС. 1995. № 3. С. 92.