МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МЯНОВСЬКА ЯНА ВАЛЕРІЇВНА

УДК 669.743.1-196.66.971.2

ДИСЕРТАЦІЯ

НАУКОВІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ЗАЛУЧЕННЯ У МЕТАЛУРГІЙНЕ ВИРОБНИЦТВО ТЕХНОГЕННИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ РОЗШИРЕННЯ СИРОВИННОЇ БАЗИ МЕТАЛУРГІЇ

05.16.02–металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Я.В. Мяновська

Науковий консультант: **Пройдак Юрій Сергійович**

доктор технічних наук, професор

Дніпро – 2021

АНОТАЦІЯ

Мяновська Я.В. Наукові та технологічні засади залучення у металургійне виробництво техногенних матеріалів для розширення сировинної бази металургії

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.02 - «Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів» - Національна металургійна академія України, Міністерство освіти і науки України, м. Дніпро, 2021.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливої науково-технічної проблеми, що полягає у фізико-хімічному обґрунтуванні, розробці і впровадженні в металургійне виробництво комплексу раціональних технологічних схем і рішень щодо залучення матеріалів техногенного походження, накопичених і поточного виробництва, в тому числі гірничо-рудної і металургійної промисловості, з використанням їх корисних властивостей в процесах одержання металів та сплавів, якість яких відповідатиме таким, що отримані за сучасними технологіями, з метою зменшення використання імпортованої сировини, скорочення наскрізної втрати провідних компонентів, зменшення витрат викопних видів сировини та палива та покращення екологічно стану промислово розвинутих регіонів України.

Вперше виконані комплексні дослідження та визначено технологічну доцільність й показано перспективність залучення дрібнодисперсних відходів збагачення марганцевої руди, що накопичуються у шламосховищах, до виробництва товарних марганцевих сплавів. На основі результатів аналізу фізико-хімічних і реологічних властивостей концентратів 2 сорту показано, що характерна для них піщано-зерниста структура не забезпечує достатньої комкуємості аглошихти, що не дозволяє при проведенні грануляції одержати необхідний гранулометричний склад і міцнісні характеристики гранул, які є одними з важливих умов, що створюють необхідну газопроникність шару

вихідної шихти, що спікається, та забезпечує стабільність агломераційного процесу. Для підвищення комкуємості застосовано реагент торф гідроксидний в кількості 5-7%, при якому забезпечується підвищення ступіню огрудкування з 1,62 до 3,27, що зумовлено присутністю у складі реагенту гумінових речовин, одержаних лужною екстракцією гідроксиду натрію з отриманням водорозчинної солі гумату натрію, які мають характерну високу реакційну здатність утворювати міцні зв'язки з молекулами речовин, які включені в кристалічну структуру мінералів.

Науково обґрунтовано і вперше експериментально доведено можливість повернення 50…70% (проти звичайного 10…15 %) дрібнодисперсного (фракції 0-1 мм) марганцевого концентрату 2 сорту в шихту виробництва марганцевого агломерату за рахунок використання реагенту торф гідроксидний (РТГ), що досягається зв'язуванням крупних (300…450 мкм) і мілких зерен (2,4…3,2 мкм) гуматом натрію зі складу РТГ. При цьому за рахунок досягнення раціональної основності, регулюємої кількості рідкої оксидної фази та формування раціонального фазового складу аглоспеку отримано високі показники міцності готового агломерату. Застосування розробленого способу окомкування зменшує використання імпортованої сировини та екологічний вплив виробництва марганцевого агломерату на довкілля.

Вперше знайдено феномен збільшення міцності готового агломерату за рахунок звуження зони горіння палива та підвищення температури в цій зоні шляхом укладки на поверхню агломераційного пирога двокомпонентного теплоізолюючого шару товщиною 15…25 мм (зі звороту 3…5 мм та активного торфу у кількості 5%) з температурою запалювання 250-300°С, яка є меншою ніж у основного палива шихти (600-750°С) й підвищує швидкість загоряння та кількість спеченого окисленого твердого розчину $CaO \cdot Mn_2O_3$ й зменшення склоподібної фази до 3%. Використання цих даних дозволить підвищувати швидкість спікання, продуктивність процесу агломерації та якість агломерату.

Шляхом математичного моделювання встановлено, що раціональний вміст вуглецю у вихідній шихті на рівні 9-11% забезпечує перехід марганцю в монооксидну фазу без утворення значної кількості силікатів марганцю, що має значення при відновленні марганцю вуглецем при виплавці феросилікомарганцю без енергетичних витрат на руйнування силікатної фази. Підвищення температури до 1350°С та основності до 0,45-0,48 сприяє збільшенню кількості вільного оксиду MnO та переважному утворенню силікату кальцію $3CaO \cdot 2SiO_2$, що зменшує вірогідність утворення Ca_2SiO_4 та здійснення фазового переходу $\beta\text{-}Ca_2SiO_4 \rightarrow \gamma\text{-}Ca_2SiO_4$, яке, як відомо, супроводжується збільшенням об’єму на 12% та приводить до розсипанням агломерату. Встановлений факт свідчить про одержання марганцевого агломерату з більш високою стабільністю механічних властивостей.

Розвинуто уявлення про вплив температури на процес одержання марганцевого агломерату в інтервалі її зміни 900…1400°С Результатами моделювання термодинамічної рівноваги у системі метал–шлак–газ науково обґрунтовано температурні умови появи рідких фаз для одержання агломерату з заданими механічними властивостями та встановлені стабільні компоненти при введенні до складу шихти дрібнодисперсних продуктів збагачення марганцевої руди та вибору їх співвідношення в інтервалі температур 900…1400°С. Встановлені моделюванням мінеральні утворення виявлені в структурі дослідного агломерату. Застосований метод уточнює уявлення про процеси формування раціонального складу марганцевого агломерату з залученням в шихту різних техногенних матеріалів: дрібнодисперсних продуктів збагачення марганцевої руди, відсівів коксу, матеріалів рослинного походження.

Вперше знайдено ефект знаходження марганцю в зразках дослідного агломерату в монооксідній фазі, не пов'язаної з силікатами, що свідчить про значно вищу активність марганцю у порівнянні з меншою активністю марганцю в силікатній фазі для базового варіанту агломерату. Відновлюваність марганцю вуглецем з дослідного агломерату при виплавці

феросилікомарганцю в умовах феросплавної печі буде вищою, а енергетичні витрати зменшуються за рахунок необхідності проведення «руйнування» силікатної фази.

Показано, що для здійснення ефективної за результатами дефосфорації марганцевих сплавів і досягнення високих ступенів переводу фосфору в шлакову фазу, що обґрунтовано теоретично і підтверджено експериментально, доцільно проведення процесу дефосфорації сплаву в одну стадію з використанням брикетованої суміші, яка включає залізну окалину, вапно, боксит та ортосилікат натрію, що за рахунок створення шлаку з температурою плавлення 1400°С дозволило підвищити коефіцієнт наскрізного вилучення марганцю з вихідної сировини. Виключення зі складу матеріалів для дефосфорації фтористих з'єднань є дієвим фактором підвищення рівня екологічної чистоти процесу рафінування.

Запропоновано на основі теоретичних досліджень і експериментально підтверджено з метою раціонального використання природної сировини залучати у виробництво покривні породи видобутку залізної руди, які відрізняються складною мінеральною структурою та тонкими вкрапленнями оксидів заліза поміж кремнеземом. Рекомендовано для вилучення заліза з покривних порід родовищ залізної руди технологічну схему високотемпературної обробки покривних порід з одержанням низькокремністого феросиліцію (15-18% Si).

Вперше визначено можливість використання методу електрохімічного впливу на зерна гематиту у складі важко збагачуваних окислених кварцитів при їх обробці у водних розчинах, що приводить до перетворення гематиту в магнетит та подальшим відмагнічуванням магнітної фракції. Встановлено основні параметри процесу відновлення гематитової складової окислених кварцитів з водної суспензії до магнетиту з набуттям магнітних властивостей та показана можливість заміни високолужних електролітів на нейтральні, утворені розчинами солей, що може бути альтернативою магнетизуючого випалу.

Вперше, для утворення шлакоутвоюючих сумішей теоретично обгрунтовані і експериментально встановлені умови підготовки до теплової обробки вихідної суміші, що містить компоненти мінеральної основи (CaO, Fe_xO_y, SiO_2, Al_2O_3 і ін.) для формування шлакової фази заданого складу і властивостей та гідролізний лігнін в якості джерела вуглецю та додаткової вологи (W^d), теоретично обгрунтовані і експериментально встановлені найбільш раціональні співвідношення вмістів в суміші CaO, лігніну і вологи, при якій забезпечується гідратація порошкоподібного вапна не більше 50%. Процес самозагоряння піролізних газів контролюється відношенням мас компонентів: $M_{CaO\ дисперс}/M_{лігніна\ сух.} > 1{,}1$.

На основі теоретичного узагальнення та результатів фізико-хімічних досліджень і термодинамічного моделювання основних взаємодій створена наскрізна технологічна схема виробництва марганцевих феросплавів з використанням вітчизняних марганцевих руд з низьким вмістом марганцю та дрібнодисперсних відходів збагачення з метою стабілізації виробництва феросплавів на НЗФ в умовах неконтрольованого збільшення цін на сировину та паливо та підвищення ефективності виробництва феросплавів.

Впроваджено: технологія виробництва агломерату з основністю 1,6 од. з максимальною часткою залучення руди ПрАТ «СУХА БАЛКА»; технологія спікання марганцевого агломерату з використанням в шихті концентрату 2 сорту фракції 0-1 мм до 100% з оцінкою впливу використання даного агломерату на техніко-економічні показники виплавки феросилікомарганцю та розробкою оптимального шихтового та електричного режиму ведення плавки з мінімізацією можливого погіршення досягнутих техніко-економічних показників в умовах ПАТ НЗФ; рекомендації по утилізації залізомістячих шламів ПАО «МК «Азовсталь» при одержанні металізованої сировини.

Ключові слова: марганцева руда, залізна руда, збагачення, техногенні родовища, відходи, концентрати, агломерація, мікроструктура, механічні

властивості, виплавка марганцевих феросплавів, екологія, феросплави, рафінування, фосфор, термодинаміка.

ABSTRACT

Mianovska Y. Scientific and technological bases of involvement in metallurgical production of technogenic materials for expansion of raw material base of metallurgy.

The dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of technical sciences on a specialty 05.16.02 - "Metallurgy of ferrous and nonferrous metals and special alloys" - National metallurgical academy of Ukraine, the Ministry of Education and Science of Ukraine, Dnipro, 2021.

The dissertation is devoted to the solution of an important scientific and technical problem, which consists in physical and chemical substantiation, development and introduction in metallurgical production of a complex of rational technological schemes and decisions on attraction of materials man-made origin, accumulated and current production, including mining and metallurgical industry, using their useful properties in the processes of obtaining metals and alloys, the quality of which will correspond to those obtained by modern technologies, in order to reduce the use of imported raw materials, reduction of through loss of leading components, reduce fossil fuels and improve the environment of industrialized regions of Ukraine.

For the first time, comprehensive studies have been performed and the technological feasibility has been determined and the prospects of attracting fine waste of manganese ore beneficiation accumulated in sludge storage facilities to the production of marketable manganese alloys have been shown. Based on the results of analysis of physicochemical and rheological properties of concentrates of grade 2, it is shown that their characteristic sandy-grained structure does not provide sufficient agglomeration, which does not allow granulation to obtain the required particle size distribution and strength characteristics of granules, which

are important conditions, which create the necessary gas permeability of the sintered source charge layer and ensure the stability of the sintering process. To increase the lumpiness used hydroxide peat reagent in the amount of 5-7%, which increasing the degree of pelletizing from 1,62 to 3,27, due to the presence in the reagent of humic substances obtained by alkaline extraction of sodium hydroxide to obtain a water-soluble salt of sodium humate, which have a characteristic high reactivity to form strong bonds with molecules of substances that are included in the crystal structure of minerals.

Scientifically substantiated and first experimentally proved possible return of 50...70% (compared to the usual 10...15%) of fine (0-1 mm fraction) of manganese concentrate grade 2 in charge of manganese sinter production through the use of peat hydroxide reagent (RTG), this is achieved by binding large (300…450 μm) and small grains (2,4…3,2 μm) with sodium humate from RTG.

At the same time, due to the achievement of rational basicity, which is regulated by the amount of liquid oxide phase and the formation of a rational phase composition of the sintered layer, high strength values of the finished agglomerate are obtained. The application of the developed method of pelleting reduces the use of imported raw materials and environmental impacts of manganese sinter production on the environment.

For the first time the phenomenon of increasing the strength of the finished agglomerate by narrowing the combustion zone of the fuel and increasing the temperature in this zone by laying on the surface of the agglomeration layer of a two-component insulating layer 15…25 mm thick (3…5 mm and 5% active peat) with temperature ignition 250-300 °C, which is less than the main fuel charge (600-750 °C). This increases the rate of ignition and the amount of sintered oxidized solid solution $CaO \cdot Mn_2O_3$ and reducing the glassy phase to 3%. The use of these data will increase the sintering rate, the productivity of the sintering process and the quality of the sinter.

By mathematical modeling it is established that the rational carbon content in the initial charge at the level of 9-11% provides the transition of manganese into

the monoxide phase without the formation of significant amounts of manganese silicates, which is important in the reduction of manganese with carbon in the smelting of ferrosilicon-manganese without energy costs for the destruction of the silicate phase.

Increasing the temperature to 1350°C and basicity to 0,45-0,48 contributes to an increase in the amount of free MnO oxide and the predominant formation of calcium silicate $3CaO \cdot 2SiO_2$, which reduces the likelihood of Ca_2SiO_4 formation and phase transition $\beta\text{-}Ca_2SiO_4 \rightarrow \gamma\text{-}Ca_2SiO_4$, which is known to be accompanied by a 12% increase in volume and leads to the destruction of the agglomerate. The established fact indicates the production of manganese agglomerate with higher stability of mechanical properties.

The idea of the influence of temperature on the process of obtaining manganese agglomerate in the range of its variation 900...1400°C is developed. The results of modeling thermodynamic equilibrium in the metal-slag-gas system scientifically substantiated the temperature conditions for the appearance of liquid phases to obtain an agglomerate with specified mechanical properties and established stable components when introduced into the charge composition of fine products manganese ore enrichment and selection of the ratio in the temperature range of 900...1400°C.

The mineral formations established by modeling were revealed by the method of X-ray structural analysis in the structure of the experimental agglomerate. The applied method clarifies the idea of the processes of formation of the rational composition of manganese agglomerate with the involvement of various man-made materials in the charge: fine products of manganese ore beneficiation, coke screenings, materials of plant origin.

For the first time, the effect of finding manganese in samples of the experimental agglomerate in the monoxide phase not associated with silicates was found, which indicates a significantly higher activity of manganese compared to its lower activity in the silicate phase for the basic variant of the agglomerate. The recoverability of manganese with carbon from the experimental agglomerate

during the smelting of ferrosilicon manganese in the conditions of a ferroalloy furnace will be higher, and energy costs are reduced due to the need to "destroy" the silicate phase.

It has been shown that in order to carry out an effective dephosphorization of manganese alloys and achieve high degrees of phosphorus conversion into a slag phase, theoretically justified and experimentally confirmed, it is advisable to carry out the alloy dephosphorization process in one stage using a briquetted mixture that includes iron scale, lime, bauxite and orthosilicate sodium, due to the creation of a slag with a melting point of 1400°C, made it possible to increase the coefficient of the through extraction of manganese from the feedstock. Exclusion from the composition of materials for dephosphorization of fluoride compounds is an effective factor in increasing the level of environmental friendliness of the refining process.

It is proposed on the basis of theoretical researches and experimentally confirmed for the purpose of rational use of natural raw materials to involve in production cover rocks of iron ore extraction which differ in difficult mineral structure and thin impregnations of iron oxides between silica. The technological scheme of high-temperature processing of cover rocks with the production of low-silica ferrosilicon (15-18% Si) is recommended for the extraction of iron from the cover rocks of iron ore deposits.

For the first time, the possibility of using the method of electrochemical effect on hematite grains in the composition of difficult-to-enrich oxidized quartzites during their treatment in aqueous solutions, which leads to the transformation of hematite into magnetite and subsequent demagnetization of the magnetic fraction. The main parameters of the process of reduction of the hematite component of oxidized quartzites from aqueous suspension to magnetite with the acquisition of magnetic properties are established and the possibility of replacing highly alkaline electrolytes with neutral ones formed by salt solutions is shown, which can be an alternative to magnetizing firing.

For the first time, for the formation of slag-forming mixtures theoretically substantiated and experimentally established conditions for preparation for heat treatment of the initial mixture containing mineral base components (CaO, Fe_xO_y, SiO_2, Al_2O_3, etc.) for the formation of slag phase of a given composition and properties and hydrolysis lignin as a source carbon and additional moisture (W^d), theoretically substantiated and experimentally established the most rational ratios of the mixture of CaO, lignin and moisture, which provides hydration of powdered lime not more than 50%.

The process of spontaneous combustion of pyrolysis gases is controlled by the ratio of the masses of the components: $M\ CaO_{dispersion} / M_{dry\ lignin.} > 1,1$.

On the basis of theoretical generalization and the results of physicochemical studies and thermodynamic modeling of the main interactions, an end-to-end technological scheme for the production of manganese ferroalloys was created using domestic manganese ores with a low manganese content and fine-dispersed enrichment wastes in order to stabilize the production of ferroalloys at the plant in conditions of uncontrolled growth in prices for raw materials and fuel and increasing the efficiency of ferroalloys production.

Implemented: at JSC "Nikopol Ferroalloy Plant" technological recommendations for the involvement of manganese oxide-grained concentrate 2 grade fraction 0-1mm in the amount of 65% in the initial charge in a mixture with peat hydroxide reagent, which is used for the previous pelletizing concentrate to obtain manganese agglomerate AMNV-2G, the characteristics of which meet the requirements of the Technological Instruction and the Standard of the enterprise on strength and chemical composition, the productivity of the sintering machine was 60-66 t/hour (80% of the existing productivity); JSC "Nikopol Ferroalloy Plant" provided recommendations on the conditions of organization of the process of dephosphorization of the associated metal with a high content of phosphorus, formed by electrometallurgical dephosphorization of manganese ore in the production of low-phosphorus slag, by oxidative treatment using a mixture containing rolled scale, lime and alumina; on PJSC "AZOVSTAL IRON & STEEL

WORKS" technical solutions for the method of using wet iron-containing sludge, which consists in mixing with activated peat, which increases the transportability of the mixture and achieves the required carbon content to restore the components of the mixture when introduced into wet sludge 10-20% peat activated; in the National Metallurgical Academy of Ukraine introduced in lecture courses and used in the final qualifying works of bachelors and masters EPP 136 Metallurgy developed in the dissertation theoretical provisions on the peculiarities of the recovery of components of oxide mixtures, experimental results, new technological solutions for the involvement in the metallurgical production of materials of man-made origin.

Key words: manganese ore, iron ore, beneficiation, technogenic deposits, waste, concentrates, agglomeration, microstructure, mechanical properties, smelting of manganese ferroalloys, ecology, ferroalloys, refining, phosphorus, thermodynamics**.**

Основні публікації здобувача за темою дисертації

Статті у виданнях, що включені до міжнародних науково-метричних баз:

1. Перескока В.В., Камкина Л.В., Анкудинов Р.В., **Стовба Я.В.** (Мяновская Я.В.), Колбин Н.А. Распределение компонентов системы «металл-шлак-газ» при получении низкокремнистого ферросилиция. // Системные технологии. 2(85). 2013. С.106-114. Видання включено до НМБ Index Copernicus International. http://www.envirobiotechjournals.com/article_abstract.php?aid=8953&iid=259&jid=4

2. Пройдак Ю.С., **Мяновская Я.В.,** Камкина Л.В. Критериальные характеристики кинетики и массообмена при совместном восстановлении марганца и кремния. // Сучасні проблеми металургії. №16. 2013. С.69-73. Видання включено до НМБ Index Copernicus International.

3. **Мяновская Я.В.,** Пройдак Ю.С., Бабенко А.В., Камкин В.Ю. Гидродинамика и теплообмен капель металла при движении в слое шлака. //

Системные технологи. №5 (100). 2015. С.115-122. Видання включено до НМБ Index Copernicus International.

Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/st_2015_5_17

4. **Мяновская Я.В.,** Пройдак Ю.С. Подготовка и спекание мелкофракционного окисно-зернистого марганцевого концентрата. // Сучасні проблеми металургії. №18. 2015. С.30-42. Видання включено до НМБ Index Copernicus International.

5. Management of the process of obtaining manganese agglomerate by varying the components ratio in initial charge. **Yana Manovska**, Yuri Proydak, Igor Filippov, Victor Turishchev. // Metallurgical and Mining Industry. №.1. 2016. P. 54-57. Видання включено до НМБ Index Copernicus International.

https://www.metaljournal.com.ua/assets/Journal/english-edition/MMI_2016_1/9_Yana-Manovska.pdf

6. Пройдак Ю.С., **Мяновская Я.В.,** Ольшанский В.И., Филиппов И.Ю., Бабенко А.В. Спекание марганцевого агломерата с использованием в шихте зернистого концентрата 2 сорта фракции 0-1мм. // Сучасні проблеми металургії. №19. 2016. С.18-26. Видання включено до НМБ Index Copernicus International.

7. Куцін В.С., Величко О.Г., Камкіна Л.В., **Мяновська Я.В.,** Ду Юньшен. Зниження вмісту фосфору у марганцевих сплавах при окислювальній обробці. // Системні технології. №5 (118). 2018. С.196-204. Видання включено до НМБ Index Copernicus International.

8. Reducing of CO_2 emissions in blast furnace processthrough decreasing of coke consumption andutilization of waste due to their mutual effortstowards production of self-reducing pellets. // Journals By EM International. Pollution Research (ISSN:0257-8050). Vol 37, Issue 3, 2018; P. 801-806. Nataliia Vaniukova, Dmitrij Kovalyov, Anton Vaniukov, Alexander Vyskrebenets and **Yana Mianovska**. (SCOPUS)

9. **Мяновська Я.В.,** Пройдак Ю.С., Камкіна Л.В., Анкудінов Р.В. Механичне подрібнення компонентів силікомарганцевої шихти для

підвищення показників відновлювальності. // Сучасні проблеми металургії. №23. 2020. С.63-82. Видання включено до НМБ Index Copernicus International.

Статті у наукових фахових виданнях України:

10. Управление процессом получения марганцевого агломерата варьированием соотношения компонентов в исходной шихте. **Я.В. Мяновская**, Ю.С. Пройдак, В.В. Турищев, И.Ю. Филиппов // Металлургическая и горнорудная промышленность. - 2015. -№ 6. -С. 29-32.

11. Анкудинов Р.В., Камкина Л.В., **Мяновская Я.В.** Методика теоретического исследования условий фазових равновесий в системе кремний-кислород-углерод. // Теория и практика металлургии. -№3-6. -2015. -С. 5-7.

12. **Мяновская Я.В.,** Пройдак Ю.С. Оценка степени завершенности тепло- и массообменных процессов при движении фаз в процессах формирования марганцевых сплавов. // Теорія і практика металургії. Дніпро. - №1-2 (108-109). - 2017. - С. 5-9.

13. **Мяновская Я.В.** Управление содержанием фосфора при выплавке марганцевых сплавов. // Теорія і практика металургії. Дніпро. - № 3-4 (110-111). - 2017. - С. 58-63.

14. **Мяновська Я.В.,** Пройдак Ю.С., Камкіна Л.В., Бабенко О.В., Колбін М.О. Фізико-хімічні основи і реалізація технології спікання агломерату основністю 1,6 з застосуванням руди родовища СУХА БАЛКА. // Теорія і практика металургії. Дніпро. - № 6. - 2018. - С. 81-92.

15. **Мяновська Я.В.,** Камкіна Л.В., Іващенко В.П., Анкудінов Р.В., Безшкуренко О.Г., Дворковий О.І. Дослідження впливу електрохімічної дії на відновлення гематиту у складі окислених залізистих кварцитів. // Теорія і практика металургії. Дніпро. - № 1 (118). -2019. - С. 71-76.

16. **Мяновська Я.В.,** Мішалкін А.П., Ду Юньшен, Камкіна Л.В., Ісаєва Л.Є., Анкудінов Р.В., Варіцев А.О. Рафінування марганцевих сплавів з високим вмістом фосфору, що утворюються при електрометалургійній

дефосфорації марганцевої руди. // Теорія і практика металургії. Дніпро. - №2. - 2019. - С. 186-188.

17**. Мяновська Я.В.,** Пройдак Ю.С., Камкіна Л.В. Перетворення мінеральних складових марганцевих руд при температурних умовах формування агломерату. // Теорія і практика металургії. Дніпро. - №3. - 2019. - С.42-51.

18. **Мяновська Я.В.,** Мішалкін А.П., Анкудінов Р.В., Токарєв С.І., Дворковой О.І. Використання матеріалів рослинного походження в процесах переробки залізовмісних металургійних відходів. // Теорія і практика металургії. Дніпро. -№ 4. - 2019. - С. 38-49.

19. Величко О.Г., **Мяновська Я.В.,** Карбовничек М., Ду Юньшен, Мішалкін А.П., Камкіна Л.В. Безвідходна окислювальна дефосфорація високофосфористих марганцевих сплавів за участю охолоджувачів плавки // Теорія і практика металургії. Дніпро. - №6. - 2019. - С.19-30.

20. **Mianovska Ya.**, Projdak Yu., Kamkina L., Ankudinov R., Babenko O., Kirichok V. Solid phase reaction between components of the charge in the areas burning solid fuel and features of formation liquid phase. // Теорія і практика металургії. Дніпро. - №2. - 2020. - С. 26-37.

Статті у закордонних виданнях:

21. Пройдак Ю.С., **Стовба Я.В.** (Мяновская Я.В.)**,** Камкина Л.В., Гогенко О.А., Гечу К.Н. Выбор рационального состава шихты и способа подготовки с целью повышения использования в металлургическом переделе при получении марганцевих сплавов низькосортного концентрата. Series: Monografie. № 40. “New technologies and achievements in metallurgy, material engineering and production engineering”. Czestohowa, 2014. - С. 98-104.

22. Joint carbon-thermal reduction of manganese and silicon: the formation of equilibrium phases. Yu.S. Proydak, Ya.V. **Myanovskaya, A.A.** Nadtochiy, V.Yu. Kamkin. Series: Monografie. № 48. “New technologies and achievements in metallurgy, material engineering and production engineering”. Czestohowa, 2015. - С. 28-32.

23. Dephosphorization of high-carbon manganese melts with oxide mixtures. Proydak Yu.S., **Myanovskaya Ya.V.,** Ankudinov R.V., Kamkin V.Yu. «New technologies and achievements in metallurgy, materiał engineering and production engine- ering». Monografie Nr 56. Częstochowa, 2016. - С. 116-122.

24. Ю.С. Пройдак, **Я.В. Мяновская**, В.Ю. Камкин, А.В.Бабенко. Комплексный подход к использованию мелкозернистого марганцевого концентрата в процессах производства марганцевых сплавов. Politechnika częstochowska. Wydział inżynierii produkcji i technologii materiaływ. Inżynieria procesyw produkcji. Wybrane aspekty. Praca zbiorowa. Redakcja naukova Artur Hutny, Marek Warzecha. Seria: Monografie. № 65. Częstochowa 2016, pp. 60-65.

25. Physicochemical features of thermal dephosphorization of manganese ores. **Myanovskaya Ya.V.,** Proydak Yu.S. Series: Monografie. № 68. “New technologies and achievements in metallurgy, material engineering and production engineering”. Czestohowa, Poland, 2017. - С. 34-37.

26. Металлургическая переработка продуктов обогащения марганцевой руды и отходов производства марганцевых ферросплавов. **Мяновская Я.В.,** Пройдак Ю.С., Камкина Л.В., Камкин В.Ю., Токарев С.И. // Сборник материалов юбилейной международной научно-практической конференции «Современные инновации в области науки, технологий и интеграции знаний», посвященной 60-летию Рудненского индустриального института. 17-18 октября 2019 года, г. Рудный, Республика Казахстан. - С. 381-391.

Патенти України на винахід:

27. Патент 113367 (UA). Шихта для виробництва марганцевого агломерату. Публікація відомостей про видачу патенту: 10.01.2017, Бюл. № 1. **Мяновська Я.В.,** Пройдак Ю.С., Колбін М.О., Мішалкін А.П., Камкін В.Ю., Бабенко О.В.

28. Патент 114147 (UA). Спосіб дефосфорації рідкого вуглецевого феромарганцю з підвищеним вмістом кремнію. Публікація відомостей про видачу патенту: 25.04.2017, Бюл. № 8. **Мяновська Я.В.,** Пройдак Ю.С., Камкіна Л.В., Мішалкін А.П., Грищенко Ю.М.

29. Патент на винахід UA 116858 C2. Пройдак Ю.С., **Мяновська Я.В.,** Філіпов І.Ю., Камкіна Л.В., Колбін М.О., Мішалкін А.П., Бабенко О.В., Анкудинов Р.В., Безшкуренко О.Г. Спосіб виробництва агломерату. Публікація відомостей про видачу патенту 10.05.2018. Бюл. № 9.

30. Патент на корисну модель №83042. Шихта для отримання низькокремнєвого феросиліцію / Камкіна Л.В., Перескока В.В., Стогній Ю.Д., Колбін М.О., Пройдак Ю.С., Мішалкін А.П., **Стовба Я.В.,** Сокур Ю.І. Публікація відомостей про видачу патенту 27.08.2013. Бюл. № 16.

Матеріали, які засвідчують апробацію дисертації на наукових конференцій:

31. Управление процессом получения марганцевого агломерата регулированием соотношения количеств компонентов / Пройдак Ю.С., Камкина Л.В., **Мяновская Я.В.** // Автоматизация: проблемы, идеи, решения: материалы междунар. науч. - техн. конф. 9-13 сентября 2013 г. Севастополь: СевНТУ. - С. 200-202.

32. Исследование свойств шламов газоочисток электросталеплавильного производства с целью вовлечения их в переработку Камкина Л.В., **Стовба Я.В.,** Колинько О.В. // VIII Всеукраїнська науково-практична конференція «Охорона навколишнього середовища промислових регіонів як умова сталого розвитку України». Запоріжжя: ЗДІА, 2012. - С. 108-109.

33. Resource saving in manganese ferroalloy production using low-grade manganese ore concentrates / Proydak Yu.S., **Mianovskaya Ya.V.** // Energy efficiency and environmental friendliness are the future of the global Ferroalloy industry: Proceedings of the Fourteenth International Ferroalloys Congress INFACON XIV. May 31–June 4, 2015, Kiev, Ukraine. – P. 27-31.

34. Пройдак Ю.С., Камкіна Л.В., **Мяновська Я.В.** Зниження залежності феросплавного виробництва України від імпорту марганцевої сировини. // Друга науково-практична конференція "Надрокористування в

Україні. Перспективи інвестування". Україна, м. Трускавець, 5–8 жовтня 2015. - С. 67-72.

35. Камкіна Л.В., **Мяновська Я.В.,** Мішалкін А.П. Раціональна технологія використання вапняків в технологічному процесі виплавки сталі. // Міжнародний геологічний форум «Актуальні проблеми та перспективи розвитку геології: наука й виробництво» (Геофорум-2015). м.Одеса. 7-12 вересня 2015 р. У 2 т. – Т. 1. К.: УкрДГРІ, 2015. 242 с. - С. 118-121.

36. Полиномиальное описание процесса агломерации марганцевой руды. **Мяновская Я.В.,** Бабенко А.В., Филиппов И.Ю., Анкудинов Р.В. // Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні» (ИТММ-2017). 28–30 березня 2017 р. м. Дніпро, Україна. - С. 121.

37. Рециклінг вторинних матеріалів видобутку та виробництва марганцевих феросплавів. **Мяновська Я.В.,** Пройдак Ю.С., Камкіна Л.В. Анкудінов Р.В. // Матеріали Четвертої міжнародної науково-практичної конференції «Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування». У 2 т. 6–10 листопада 2017 р., м. Трускавець. - К.: ДКЗ, 2017. - Т.2. - С. 307-313.

38. Связь природы оксида с механизмом восстановления и интенсификацией процесса извлечения металла. Камкина Л.В., Пройдак Ю.С., **Мяновская Я.В.**, Гришин А.М., Анкудинов Р.В. // XIV International Conference «Strategy of Quality in Industry and Education». June 4-7 2018, Varna, Bulgaria. Proceedings in two volumes. - Vol. 2. – С. 91-97.

39. Розвиток залізорудної сировинної бази та залучення руди родовища «СУХА БАЛКА» до використання в агломераційному виробництві. **Мяновська Я.В**., Пройдак Ю.С., Камкіна Л.В., Анкудінов Р.В. //«Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування». Матеріали Шостої міжнародної науково-практичної конференції: у 2 т. 7–11 жовтня 2019 р., м. Трускавець. К.: ДКЗ, 2019. - Т.1. - С. 76-82.

ЗМІСТ

	ВСТУП……	24
	РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ УТВОРЕННЯ МАТЕРІАЛІВ ТЕХНОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЗАЛУЧЕННЯ У ВИРОБНИЦТВО МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ……	37
1.1	Загальна характеристика проблеми відходів у гірничовидобувній та металургійній галузі…….……..	37
1.2	Характеристика марганцевих родовищ України та задачі збагачення і використання вторинних продуктів переробки марганцевої руди……..…….	43
1.3	Мінерали марганцевої руди Нікопольського марганцеворудного басейну……	54
1.4	Характеристика родовищ залізних руд та продуктів їх збагачення……	61
1.5	Сучасний стан переробки залізовмісних відходів металургійного виробництва……	66
	ВИСНОВКИ……	79
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ...	81
	РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРОБКА РАЦІОНАЛЬНИХ ПАРАМЕТРІВ ПІДГОТОВКИ ДО СПІКАННЯ ОКИСНО-ЗЕРНИСТОГО МАРГАНЦЕВОГО КОНЦЕНТРАТУ 2 СОРТУ ФРАКЦІЇ 0-1мм……	93
2.1	Визначення мінералогічних, фізичних та хімічних властивостей марганцевої руди та концентрату 2 сорту фракції 0-1мм……	93
2.1.1	Мінеральні форми існування марганцю в марганцевих рудах Нікопольського родовища…….	94
2.1.2	Рентгеноструктурний аналіз структури марганцевих концентратів…….	96
2.2	Експериментальне визначення теплових ефектів реакцій і фазових переходів при нагріванні марганцевих концентратів…	102
2.3	Особливості окомкування дрібнодисперсних оксидних концентратів фракції 0-1 мм……	108
2.3.1	Агломерація та її використання для окомкування дрібнодисперсних матеріалів…….	108
2.3.2	Термодинамічний аналіз системи Mn-P-Si-Fe-Ca-C-O для визначення параметрів процесу випалу продуктів збагачення марганцевої руди…….	110
2.3.3	Вибір в’яжучого для попередньої підготовки дрібнодисперсних продуктів збагачення марганцевої руди та морфологічний аналіз зразків шихти та агломерату……	112
2.4	Нові можливості підвищення комкуємості дрібнодисперсних матеріалів при використанні поверхнево активних речовин……	119

2.5 Реагент торфгідроксидний як перспективний в'яжучий реагент для підготовки дрібнодисперсних продуктів збагачення ддя застосування в процесах агломерації……. 124
ВИСНОВКИ…… 134
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ… 136
РОЗДІЛ 3. ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ВЗАЄМОДІЙ КОМПОНЕНТІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СПІКАННЯ МАРГАНЦЕВОГО АГЛОМЕРАТУ З ВИКОРИСТАННЯМ В ШИХТІ ОКИСНО-ЗЕРНИСТОГО КОНЦЕНТРАТУ 2 СОРТУ ФРАКЦІЇ 0-10 мм…… 141
3.1 Термодинамічний аналіз рівноважного розподілення мінеральних складових між фазами в оксидно-силікатній системі при отриманні дослідного агломерату……. 141
3.2 Характеристика шлакових систем, що утворюються при спіканні марганцевої сировини……. 144
3.2.1 Аналіз рівноважного складу, стабільних при високих температурах в складних системах на основі MnO……. 144
3.2.2 Змінення в'язкості шлакових систем в залежності від їх складу 150
3.3 Відпрацювання параметрів виробництва агломерату АМНВ-2Г з концентрату марганцевого окисно-зернистого 2 сорту фр. 0-1мм з використанням реагенту торфу гідроксидного РТГ в умовах АТ «НЗФ»…… 153
3.4 Дослідження впливу частки окисно-зернистого концентрату 2 сорту фракції 0-1 мм в складі аглошихти на показники спікання та якість дослідного агломерату АМНВ -2Г…… 158
3.5 Дослідження впливу дії зовнішніх факторів на спікання агломераційної шихти для виробництва дослідного агломерату 162
3.5.1 Використання ефекту утворення двох зон спікання при використанні РТГ для збільшення міцності агломерату……. 162
3.5.2 Вплив укладки двокомпонентного теплоізолюючого шару на поверхню шихти для підвищення міцності агломерату…… 164
3.6 Аналіз структурних утворень в агломераті при зміненні температурних умов початку спікання…….. 167
3.7 Кінетичні дослідження перетворення мінеральних складових марганцевих руд при температурних умовах формування агломерату…… 170
3.8 Використання вторинних марганецьвмісних матеріалів феросплавного виробництва при одержанні марганцевого агломерату як ресурс економії марганцевої сировини……. 181
3.8.1 Характеристика речовинного та гранулометричного складу вторинних матеріалів……. 181
3.8.2 Дослідження впливу кількісного співвідношення марганцеворудної сировини і вторинних матеріалів на процес спікання агломерату…….. 187

3.8.3 Мікроструктура агломерату, одержаного з використанням в шихті вторинних матеріалів феросплавного виробництва…….. 190
3.9 Теоретичний аналіз формування фаз при виплавці силікомарганцю з застосуванням одержаного дослідного агломерату АМНВ-2Г……. 193
3.9.1 Термодинамічне моделювання розподілу фаз в системі метал−шлак–газ при виплавці силікомарганцю…… 193
3.9.2 Розрахункова оцінка ступеню завершеності тепло- і масообмінних процесів реагуючих фаз при формуванні марганцевих сплавів…… 198
3.10 Твердофазні реакції між компонентами шихти в зонах горіння твердого палива…… 203
3.10.1 Синтез експериментальних даних агломераційних процесів спікання мінеральної сировини…….. 203
3.10.2 Опис температурних зон шихти для здійснення реакцій при агломерації…… 205
3.10.3 Моделювання рівноваги фаз при реалізації твердо фазних реакцій взаємодій компонентів вихідної шихти…… 206
3.10.4 Дослідження впливу співвідношення різних видів марганецьвмісної сировини на показники міцності агломерату на основі результатів фрактографічного аналізу……. 215
ВИСНОВКИ…… 222
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ… 223
РОЗДІЛ 4. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ РАФІНУВАННЯ МАРГАНЦЕВИХ РОЗПЛАВІВ ПРИ ЗАСТОСУВАННІ РЕАГЕНТІВ У РІЗНОМУ ФАЗОВОМУ СТАНІ…….. 234
4.1 Аналітичний огляд існуючих технологічних рішень рафінування від фосфору сплавів на основі марганцю..….. 234
4.2 Розрахункове визначення активності фосфору в системах Fe-Mn-C-P для вирішення практичних завдань дефосфорації сплавів на основі заліза…… 243
4.3 Експериментальні дослідження дефосфорації марганцевих сплавів, що утворюються при електрометалургійній дефосфорації марганцевої руди……. 248
4.3.1 Відпрацювання технології виплавки марганцевого малофосфористого шлаку (МФШ) в печі РКЗ-23 з використанням в шихті агломерату АМНВ-2Г, який одержано в аглоцех НЗФ із застосуванням окисно-зернистого концентрату 2 сорту фр.0-1 мм…… 248
4.3.2 Термодинамічне прогнозування показників дефосфорації супутнього високо фосфористого марганцевого сплаву……. 253
4.4 Безвідходна окислювальна дефосфорація високо фосфористих марганцевих сплавів за участю охолоджувачів плавки…… 260
4.4.1 Термодинамічне обґрунтування зниження вмісту фосфору у відновлювальних та окислювальних умовах……. 260

4.4.2 Окислювальне рафінування попутного високо фосфористого марганцевого сплаву в умовах повітряного дуття…… 266
4.4.3 Застосування супутнього високофосфористого металу для виробництва мало фосфористого шлаку…… 276
ВИСНОВКИ…… 280
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ 282
РОЗДІЛ 5. АНАЛІЗ СТАНУ ПІДГОТОВКИ, ПЕРЕРОБКА І КОМПЛЕКСНЕ ВИКОРИСТАННЯ ЗАЛІЗОВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ ТЕХНОГЕННИХ РОДОВИЩ В МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСАХ…… 289
5.1 Стисла характеристика покривних порід та хвостів збагачення Криворізького басейну……... 289
5.2 Теоретичний аналіз та експериментальна перевірка електролітичного відновлення заліза з гематиту в магнетит…… 291
5.2.1 Термодинамічне визначення можливості відновлення заліза з окислених кварцитів у розчинах електролітів……. 291
5.2.2 Опрацювання та встановлення ефективних параметрів процесу відновлення заліза в розчинах електроліту…….. 296
5.2.3 Експериментальне дослідження показників електрохімічного відновлення гематиту до магнетиту окислених кварцитів розкривних порід Валявкінського родовища в умовах електролізу води……. 305
5.3 Теоретичний аналіз застосування покривних порід Валявкінського родовища для одержання низькокремністого феросиліцію……. 307
5.4 Експериментальнеі дослідження високотемпературних відновлювальних процесів при застосуванні вторинних залізовмісних матеріалів…… 315
5.5 Розробка технологічних рекомендацій підготовки та застосування залізовмісних шламів…….. 321
5.6 Дослідження впливу заміни залізорудного концентрату залізною рудою «СУХА БАЛКА» при одержанні агломерату основністю 1,6……. 325
5.6.1 Планування експерименту по визначенню раціональних технологічних параметрів процесу спікання при виробництві агломерату заданого складу та характеристик міцності…… 325
5.6.2 Експериментальні дослідження спікання дослідного агломерату заданої основності…….. 330
5.6.3 Аналіз одержаних результатів дослідних спікань агломерату основністю 1,6……. 332
ВИСНОВКИ……. 341
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ… 344

РОЗДІЛ 6. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ, ОСОБЛИВОСТІ І РЕЗУЛЬТАТИ ОТРИМАННЯ ІННОВАЦІЙНИХ ТЕПЛОІЗОЛЮЮЧИХ СУМІШЕЙ НА ОСНОВІ ТЕХНОГЕННИХ МАТЕРІАЛІВ …… 348

6.1 Обгрунтування та розробка енергоефективного способу отримання теплоізолюючих матеріалів на основі лігніну и відходів виробництва вапна…… 348

6.1.1 Характеристика і основні властивості вуглецевмісних відходів рослинного походження……. 350

6.1.2 Визначення раціонального складу тепло ізолюючої суміші на основі лігніну…… 352

6.2 Розробка захисних шлакоутворюючих сумішей для кристалізатора МБЛЗ на основі техногенних відходів…….. 358

6.3 Обґрунтування раціональних умов попередньої підготовки і параметрів теплової обробки сумішей техногенних відходів на основі оксидів кальцію, заліза і вуглецю з урахуванням їх взаємодії…… 366

6.3.1 Температурні вимоги до сумісної теплової обробки вихідних шихт…… 366

6.3.2 Дослідження умов попередньої підготовки вихідних сумішей для встановлення раціонального ступеню гідратації вапна…… 369

6.4 Розробка і застосування комплексних ШУС, одержаних при спільній тепловій обробці вуглець- і залізовмісних матеріалів, в процесах виробництва сталі…….. 376

6.5 Визначення раціонального складу порошкоподібної суміші рафінуючого призначення та застосування в умовах позапічної обробки сталі…… 380

6.6 Обґрунтування і експериментальна перевірка ефективності використання дослідних шлакоутворюючих матеріалів при веденні плавки в умовах киснево-конвертерного процесу……. 384

6.7 Розробка складів вихідної аглошихти на основі техногенних відходів і експериментальна перевірка ефективності її використання для отримання агломератів…… 387

6.7.1 Фізико-хімічне обґрунтування доцільності використання в агломераційному процесі відходів вугільних теплових електростанцій та сланців…….. 388

6.7.2 Результати високотемпературного моделювання спікань вихідних дослідних залізорудних агломераційних шихт на основі техногенних відходів…….. 392

ВИСНОВКИ…… 399

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ… 400

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ…… 402

ДОДАТКИ…… 408

ВСТУП

Актуальність теми. Україна має потужну гірничорудну промисловість і займає сьоме місце у світі за обсягами виробництва мінеральної сировини. Щорічний видобуток гірської маси з діючих природних родовищ України становить ~2 млрд.т. Внаслідок відсутності раціональних технологій переробки сировини низької металургійної якості понад 60…70% видобутої сировини накопичується у відвалах, формуючи техногенні родовища. Рівень використання відходів промислових виробництв України, на відміну від передових країн світу, в яких він досягає 80%, становить лише 12…15%.

Для України утворення значної кількості вторинних матеріалів є однією з найсерйозніших проблем для навколишнього середовища. Різні види матеріалів техногенних родовищ можуть розглядатися як вторинні джерела цінних мінералів, які можуть направлятися на переробку і повторне промислове використання. На сьогодні в Україні обсяги цих відходів перевищують 25 млрд. т, займаючи площу понад 150 тис. га, яка відчужена у АПК України. Так, за різними оцінками, у відвалах та хвостосховищах Криворізьких гірничо-збагачувальних комбінатів міститься до 13 млрд.т розкривних порід та до 6 млрд.т відходів збагачення бідних залізних руд. За роки експлуатації збагачувальних виробничих потужностей Покровського гірничо-збагачувального комбінату у шламонакопичувачах заскладовано до 130 млн.т шламу від збагачення марганцевої руди.

Особливої актуальності набуває питання залучення у виробництво некондиційної за фракційним складом мінеральної сировини. Дрібнодисперсні продукти збагачення мають величезний потенціал застосування після розробки раціональних технологічних рішень щодо їх попередньої підготовки перед використанням в процесах спікання, які дозволяють одержувати огрудковану сировину заданого фракційного, хімічного складу та відповідної міцності. Використання дрібнодисперсних продуктів збагачення марганцевої руди фракції 0-1 мм, які мають кристалічну структуру та важко окомковуються, потребує обґрунтування та

експериментальної перевірки застосування ефективного зв'язуючого матеріалу з необхідними функціональними властивостями.

Використання матеріалів техногенного походження потребує вирішення технологічних, економічних і наукових проблем з урахуванням того, що вони знаходиться на межі декількох дисциплін (збагачення, металургія, хімічна технологія). Значна увага дослідників приділена використанню залізовмісних матеріалів техногенного походження - Азарян А.А., Вілкул Ю.Г., Євтехов В.Д., Учитель О.Д., Олійник Т.А., Ковальов Д.А., Тараканов А.К., Лялюк В.П., Стовпченко Г.П., Сігарьов Є.М., Копач П.І., Григорєв І.Є. та інші. Дослідженню характеристик, збагаченню та подальшій агломерації дрібних марганцевих концентратів присвячені праці зарубіжних науковців M.Tangstad, S.E.Olsen, B.Sorensen, O.Ostrovsky, B.Singh, Li Zhang, RS Braga. Відомі українські науковці внесли значний вклад у розвиток виробництва марганцевих феросплавів Гасик М.І., Грищенко С.Г., Куцін В.С., Пройдак Ю.С., Гладких В.А., Овчарук А.М., Ольшанський В.І, Лапін Є.В., Філіппов І.Ю., Шуваєв С.П. та інші.

У представленій роботі поставлена загальна проблема залучення у металургійне виробництво матеріалів техногенних родовищ для розширення сировинної бази гірничо-металургійного комплексу України, яка включає вирішення взаємопов’язаних задач: теоретичне обґрунтування фізико-хімічних умов протікання процесів, при досягненні яких створюються умови для повного використання корисних властивостей техногенних матеріалів, розробку ресурсозберігаючих, енергоефективних технологічних рішень по їх реалізації в основних процесах виробництва металів та сплавів, виробництво сумішей для рафінування металів та сплавів. Їх вирішення засновано на результатах термодинамічного моделювання, дослідження кінетичних особливостей фізико-хімічних процесів, які мають місце при тепловій обробці матеріалів техногенного походження і подальшому їх використанні в процесах одержання металів та сплавів. Створення раціональних за витратами сировини, енергії та часу технологічних схем з визначенням

ефективних способів зовнішньої дії на умови реалізації процесів, що досліджуються, дозволить забезпечити досягнення високих показників якості інноваційних матеріалів: механічної міцності, ступеню відновлювальності, їх рафінуючої здатності та інш. з одержанням раціонального хімічного, компонентного та фазового складу.

Тому робота, яка спрямована на наукове обґрунтування та розробку інноваційних технологічних рішень виробництва металів та сплавів з використанням матеріалів техногенного походження, орієнтованих на покращення стану навколишнього середовища, раціональне використання природних ресурсів сировини та палива та розширення сировинної бази гірничо-металургійного комплексу України, є актуальною, а одержані наукові і практичні результати сприятимуть удосконаленню технологій та розширенню застосування техногенних матеріалів у виробництві металів та сплавів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Поставлені і отримані в дисертаційній роботі конкретні рішення актуальної проблеми в області теорії і технології одержання металів та сплавів з використанням відходів техногенних родовищ відповідають пріоритетним напрямкам розвитку науки і техніки України на період до 2020 року згідно з п.3 «Енергетика та енергоефективність» і п.4 «Раціональне природокористування» статті 3 Закону України від 11.07.2001 № 2623-III; Державної програми з розвитку науки і техніки (згідно закону України № 2519-17 від 12.10.2010 р.); Програми поліпшення екологічного стану Дніпропетровської області за рахунок зниження забруднення навколишнього середовища на 2007–2015 р.р., затвердженої Головою обласної ради 04.12.2007 р.

Розділи даної роботи входили до складу прикладних держбюджетних та госпдоговірних тем: «Розробка, промислове опробування і впровадження технології спікання марганцевого агломерату з використанням в шихті концентрату 2 сорту фракції 0-1 мм до 100%. Оцінка впливу використання

даного агломерату на техніко-економічні показники виплавки феросилікомарганцю. Розробка оптимального шихтового та електричного режиму ведення плавки з мінімізацією можливого погіршення досягнутих техніко-економічних показників в умовах ПАТ НЗФ» №ДР 0114U003799; «Виробництво інноваційних вуглецевмісних матеріалів з використанням біомаси для зменшення витрат непоновлюваних енергетичних джерел та застосування в енергоємних металургійних технологіях», №ДР 0117U002341; «Моделювання технології виробництв агломерата з основністю 1,6 од. в відповідності з технологічними умовами ПГЗКа з максимальною часткою залучення руди ПрАТ «СУХА БАЛКА», № ДР 0114U003798; «Розробка рекомендацій по утилізації залізомістячих шламів ПАО «МК «Азовсталь» при одержанні металізованої сировини» №ДР 0111U005961; «Створення фізико – хімічних моделей, аналіз та дослідження окислювально - відновлювальних процесів переробки змішаних залізних руд та техногенних відходів металургії» № ДР 0110U003242; «Розробка фізико-хімічних основ і нових технологій переробки покривних порід Криворізького басейну та хвостів збагачення з метою підвищення вмісту заліза та одержання окускованого цільового продукту» № ДР 0111U002926.

Мета та завдання дослідження. Метою роботи є теоретичне узагальнення і аналіз фізико-хімічних процесів, експериментальні дослідження та розробка інноваційних технологічних рішень та рекомендацій щодо залучення у металургійне виробництво сировини техногенних родовищ та матеріалів рослинного походження для розширення сировинної бази гірничо-металургійного комплексу України, забезпечення. раціонального використання природних ресурсів сировини та палива з вирішенням проблемних екологічних завдань, які орієнтовані на покращення стану навколишнього середовища.

Для досягнення поставленої мети в дисертації поставлено ряд взаємопов'язаних завдань:

- встановити доцільність залучення в основні металургійні переділи техногенних матеріалів видобутку та переробки мінеральної сировини та оцінити наявні ресурси марганцю та заліза, які знаходяться в техногенних родовищах;

- дослідити мінералогічну мікроструктуру рудних марганцевих концентратів і дрібнодисперсного концентрату збагачення марганцевої руди;

- визначити раціональні схеми попередньої підготовки дрібнодисперсних відходів збагачення марганцевої та залізної руди для їх використання в металургійних процесах;

- встановити раціональну кількість відходів збагачення марганцевої руди у вихідній шихті для спікання з одержанням агломерату достатньої міцності на основі формування раціонального складу фазових складових агломерату для застосування в процесах виробництва феросплавів;

- встановити умови одержання низькокремністого феросиліцію при використанні хвостів збагачення залізної руди в якості компонента шихти;

- встановити раціональні технологічні умови одержання залізорудного агломерату з використанням руди взамін концентрату та провести дослідні спікання;

- встановити вплив матеріалів рослинного походження на процеси відновлення залізовмісних відходів та залучення металізованого продукту в якості замінника частини брухту в сталеплавильних агрегатах; дослідити вплив електрохімічної дії на відновлення гематиту у складі окислених залізистих кварцитів;

- встановити раціональний склад шлакоутворюючих сумішей цільового призначення для рафінування металів з залученням до їх складу матеріалів рослинного походження та техногенних відходів металургійного виробництва;

- провести оцінку сучасного стану та проблем отримання низькофосфористих марганцевих феросплавів з визначенням активності фосфору для багатокомпонентної системи Fe-Mn-P-C та встановити

залежність вмісту фосфору від складу сплаву та температури, теоретично обґрунтувати та експериментально визначити показники рафінування марганцевих сплавів з високим вмістом фосфору шляхом регулювання окислювального потенціалу системи та обробки оксидними сумішами;

- провести термодинамічний аналіз рівноваги фаз в системі метал-шлак-газ стосовно складної гетерогенної системі Mn-Si-Fe-Ca-P-C-O і оцінити вплив параметрів на рівноважний розподіл елементів між фазами в процесі взаємодії марганцевих шихт з вуглецем;

- виконати термодинамічне обґрунтування, лабораторну перевірку та промислове спікання дослідного марганцевого агломерату АМНВ-2Г з використанням дрібнодисперсних марганцевих концентратів 2 сорту фракції 0-1 мм;

- провести плавку силікомарганцю в електропечах з використанням у складі шихтових матеріалів дослідного агломерату АМНВ-2Г та встановити показники розподілення марганцю і кремнію в системі метал-шлак на основі розрахунку тепло- та масообмінних процесів при формуванні сплаву;

- впровадити в учбовий процес одержані теоретичні та експериментальні дані при викладенні спеціальних дисциплін фахової підготовки магістрів за освітньою програмою «Дослідження та розробка технологій в металургії».

Об’єкт дослідження: металургійна технологія переробки марганцевих та залізорудних матеріалів техногенних родовищ, що утворюються при видобутку та збагаченні вихідної сировини, виробництво марганцевого і залізорудного агломерату, шлакоутворюючі суміші для рафінування сплавів та позапічної обробки, електрометалургійна технологія виплавки марганцевих феросплавів.

Предмет дослідження: фізико-хімічні та масообмінні процеси при спіканні марганцевих та залізорудних дрібнодисперсних концентратів техногенного походження, процеси формування фазових мінеральних мікроструктур марганцевого агломерату; розподілення компонентів

шихтових матеріалів при одержанні силікомарганцю, процеси дефосфорації високо фосфористих лігатур шлакоутворюючими сумішами на основі матеріалів техногенного походження.

Методи дослідження. Теоретичні дослідження процесів агломерації концентратів базуються на основних положеннях фізичної хімії і теорії металургійних процесів. Розрахунки термодинамічної рівноваги оксидних систем, адекватних агломераційним, основані на теорії Гіббса та реалізовані за допомогою комп'ютерних програм (модуль «Equilib» програми «FASTSage6.0»; дослідження хімічного складу фазових складових мікроструктур марганцевих феросплавів виконали з застосуванням растрового електронного мікроскопу YSM-6300LA з системою YED-2300 для проведення енергодисперсійного рентгеноспектрального мікроаналізу (РСМА) фірми JEOL, Японія; для визначення внутрішньої будови марганцевої руди та марганцевих концентратів залучені рентгенівські методи дослідження - рентгенівський дифрактометр ДРОН-2 і Ultima IV (Rigaru, Японія); дослідження мікроструктур феросплавів виконали на оптичному мікроскопі NEOFOT-32; використаний метод фізико-математичного моделювання, математичної статистики для обробки результатів. Усі експериментальні дослідження виконані з використанням повіреного і сертифікованого, відповідно до діючої нормативно-правової бази, обладнання та устаткування.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Науково обґрунтована і вперше експериментально доведена можливість повернення 50…70% (проти звичайного 10…15 %) дрібнодисперсного (фракції 0-1 мм) марганцевого концентрату 2 сорту в шихту виробництва марганцевого агломерату за рахунок використання реагенту торф гідроксидний (РТГ) у кількості 5…7% з одночасним підвищенням міцності гранул агломерату вдвічі (з 1,62 за традиційним методом до 3,27), що досягається зв'язуванням крупних (300…450 мкм) і мілких зерен (2,4…3,2 мкм) гуматом натрію зі складу РТГ. Застосування

розробленого способу окомкування зменшує використання імпортованої сировини та зменшує екологічний вплив виробництва марганцевого агломерату на довкілля.

2. Вперше для формування шлакоутворюючих сумішей встановлені раціональні співвідношення вмістів в суміші CaO, лігніну і вологи, при яких досягається гідратація порошкоподібного вапна не більше 50%:

- відношення $CaO/W_{суміші}$=0,30…0,50 при вологості вихідної шихти на рівні 10…12%, для діапазону зміни вмісту у вихідній суміші CaO 30…50%;

- при використанні абсолютно сухого лігніну ($Лн_{а.с.}$) відношення $CaO/Лн_{сух.}$=2,5…6,0 для зміни вмісту у вихідній суміші CaO на рівні 30…50% і вуглецю 3…8%.

Процес самозагоряння піролізних газів контролюється масовим відношенням компонентів M_CaO/M_$Лн_{сух.}$>1,1. Розроблено шлакоутворюючі суміші з використанням порошкоподібних відсівів при обпалі вапняку та лігніну, як джерела теплоти при сумісному обпалі.

3. Вперше встановлено феномен збільшення міцності готового агломерату за рахунок звуження зони горіння палива та підвищення температури в цій зоні шляхом укладки на поверхню агломераційного пирога двокомпонентного теплоізолюючого шару товщиною 15…25 мм (зі звороту 3…5 мм та активного торфу у кількості 5%) з температурою запалювання 250-300°C, яка є меншою ніж у основного палива шихти (600-750°C) й підвищує швидкість загоряння та кількості спеченого окисленого твердого розчину $CaO{\cdot}Mn_2O_3$ й зменшення склоподібної фази до 3%. Раніше такі дані були не відомі. Використання цих даних дозволить підвищувати швидкість спікання, продуктивність процесу агломерації та якість агломерату.

4. Вперше шляхом термодинамічного моделювання рівноваги у системі метал–шлак–газ науково обґрунтовано вплив температури в інтервалі 900-1300°C на процес одержання та стабільні фази марганцевого агломерату. Передбачені розрахунком мінеральні утворення при варіюванні складу вихідної шихти з визначеною кількістю дрібнодисперсного марганцевого

концентрату 2 сорту фракції 0-1мм виявлені методом РСМА в структурі дослідного агломерату. Встановлено, що при вмісті 9…11% вуглецю у вихідній шихті марганець знаходиться переважно у вигляді моноксиду й значної кількості силікатів марганцю немає. При виплавці феросилікомарганцю це знижує енергетичні витрати на руйнування силікатної фази при відновленні марганцю вуглецем. Одержані дані розвивають уявлення про процеси формування раціонального складу марганцевого агломерату за використання техногенних матеріалів.

5. Вперше визначено термодинамічна можливість відновлення гематиту важко збагачуваних окислених кварцитів до магнетиту шляхом електролізу у водних розчинах з катодом із низьковуглецевої сталі для забезпечення подальшого вилучення магнітної фракції.

6. Термодинамічним аналізом показано, що підвищення температури до 1350°С при основності агломерату 0,45…0,48 збільшує активність оксиду MnO, що веде до утворення силікату кальцію $3CaO \cdot 2SiO_2$ й зменшення вірогідності фазового переходу $\beta\text{-}Ca_2SiO_4 \rightarrow \gamma\text{-}Ca_2SiO_4$, яке супроводжується збільшенням об’єму на 12% та приводить до розсипання агломерату. Встановлений факт підтверджується підвищенням міцності зразків дослідного марганцевого агломерату за рекомендованих параметрів технології.

7. Вперше на підставі аналізу фізико-хімічних особливостей відомих способів і механізму дефосфорації марганцевих сплавів і умов досягнення необхідних ступенів переводу фосфору в шлакову фазу обґрунтована теоретично і експериментально підтверджена доцільність проведення процесу дефосфорації сплаву в одну стадію з використанням брикетованої суміші, яка містить залізну окалину, вапно, боксит та ортосилікат натрію, що дозволило підвищити коефіцієнт наскрізного вилучення марганцю з вихідної сировини. Виключення зі складу матеріалів для дефосфорації фтористих з'єднань підвищує екологічність процесу рафінування.

Практичне значення результатів роботи.

Визначені в роботі особливості протікання фізико-хімічних та масообмінних процесів при спіканні марганцевих та залізорудних дрібнодисперсних концентратів техногенного походження, процеси формування фазових мінеральних мікроструктур марганцевого агломерату; розподілення компонентів шихтових матеріалів при одержанні силікомарганцю, процеси дефосфорації високо фосфористих лігатур шлакоутворюючими сумішами на основі матеріалів техногенного походження стали основою для розробки інноваційних технологічних рішень та рекомендацій щодо залучення у металургійне виробництво сировини техногенних родовищ для розширення сировинної бази гірничо-металургійного комплексу України, забезпечення. раціонального використання природних ресурсів сировини та палива з вирішенням проблемних екологічних завдань, які орієнтовані на покращення стану навколишнього середовища, в тому числі:

- розроблені та впроваджені на АТ «НЗФ» технологічні рекомендації щодо залучення концентрату марганцевого окисно-зернистого 2 сорту фракції 0-1мм в кількості 65% у вихідній шихті в суміші з реагентом торфогідроксидним, який використаний для попереднього огрудкування концентрату, в процес одержання марганцевого агломерату АМНВ-2Г, характеристики якого відповід вимогам Технологічної інструкції та Стандарту підприємства по міцності і хімічному складу; продуктивність агломераційної машини склала 60-66 т/годину (80% існуючої продуктивності);

- експериментально перевірені раціональні умови досягнення високих технологічних показників виплавки феросилікомарганцю з використанням одержаного марганцевого агломерату АМНВ-2Г, спікання якого здійснено з застосуванням дрібнозернистих продуктів збагачення марганцевої руди, що сприяло зниженню питомої витрати сировинних матеріалів та вирішення екологічних завдань;

- обґрунтована та визначена раціональна технологічна схема виробництва матеріалів металургійного призначення з сумішей, у складі яких CaO- та FeO-вмісні техногенні відходи (порошкоподібне вапно та залізна окалина) та вуглецевмісні матеріали рослинного походження, використання яких рекомендовано для застосування у процесах позапічної обробки та безперервного розливання сталі на МБЛЗ;

- науково обґрунтовано, експериментально перевірено умови організації процесу дефосфорації супутнього металу з високим вмістом фосфору, що утворюється при електрометалургійній дефосфорації марганцевої руди при одержанні малофосфористого шлаку, шляхом окислювальної обробки з застосуванням суміші, що містить прокатну окалину, вапно та глинозем;

- розроблені перспективні технічні рішення та запропоновано спосіб використання вологих залізовмісних шламів ПАО «Азовсталь», який полягає у змішуванні з торфом активованим, при якому підвищується транспортабельність суміші і досягається необхідний для відновлення компонентів суміші вміст вуглецю при введенні у вологі шлами 10-20% торфу активованого. Попереднє змішування шламів з відстійника з торфом здійснюється шляхом пошарового укладання суміші в штабель, де здійснюється усереднення суміші і її вилежування, а остаточне змішування з введенням попередньо усередненої суміші зв’язуючого проводять в двохвалкових шнекових змішувачах типу крок 38 продуктивністю 45 $м_3$/годину;

- теоретичні положення щодо особливостей відновлення компонентів оксидних сумішей, результати експериментальних досліджень, нові технологічні рішення щодо залучення у металургійне виробництво матеріалів техногенного походження, що розроблено в дисертаційній роботі, впроваджено в лекційних курсах та використовуються при виконанні випускних кваліфікаційних робіт бакалаврів та магістрів ОПП 136 Металургія Національної металургійної академії України;

- обґрунтовано технологічну можливість та доведено економічну доцільність залучення у виробництво марганцевого агломерату дрібнодисперсного концентрату 2 сорту фракції 0-1мм. Економічна ефективність одержання дослідного агломерату АМНВ-2Г від використання 70% концентрату марганцевого 2 сорту та РТГ досягнута за рахунок виключення зі складу вихідної марганцевої шихти на спікання агломерату оксидної низькофосфористої марганцевої руди фракції 0-50мм та оксидного марганцевого концентрату виробництва ПГЗК, зменшенння кількості оксидно-карбонатної низькофосфористої руди 1 сорту фракції 0-50. Вміст марганцю у дослідному агломераті відповідає вмісту марганцю у базовому агломераті та складає 38,33%.

Особистий вклад здобувача. В роботах виконаних у співавторстві здобувачу належить наступне: теоретичне обґрунтування та експериментальна перевірка ефективності процесів залучення залізовмісних відходів шляхом їх відновлення та агломерації [1], [8], [14], [15], [18], [28], [30], [39]; визначення напрямку інтенсифікації процесів термічної дефосфорації марганцевих феросплавів, розрахункове визначення активності фосфору для вирішення практичних завдань дефосфорації [12], [13], [16], [19], [23], [25]; теоретичне обґрунтування та експериментальне дослідження зниження вмісту фосфору в високофосфористих марганцевих сплавах при окислювальній обробці [7], [9], [19]; аналіз методів оґрудкування дрібнодисперсних марганцевих концентратів 2-го сорту та обґрунтування виду в’яжучого для підвищення ефективності оґрудкування [4], [6]; [21], [24], [29], [31], [36] комплексне дослідження хімічного і мінерального складу дрібнодисперсних марганцевих концентратів та дослідного агломерату [5], [17], [20], [27], [34]; комп'ютерне моделювання термодинамічної рівноваги фаз при формуванні агломерату при зміненні складу шихти та особливості формування рідких фаз [3], [10], [11], [12], [38]; [26]; встановлення впливу механічного подрібнення компонентів силікомарганцевої шихти на показники відновлення марганцю та кремнію [2], [9]; теоретичний аналіз процесів відновлення марганцю та кремнію з рідких фаз [22], [37]; комп'ютерне моделювання і раціональне управління попередньою підготовкою компонентів шихти [32], [33]; обґрунтування та

експериментальна перевірка використання шлакоутворюючого матеріалу з використанням у його складі сирого вапняку [35].

Апробація результатів дисертації. Основні положення і результати роботи були оприлюднені та обговорено на наукових конференціях, у тому числі: “Nowe technologie I osiagniecia w metalurgii I inzynierii materialowej” (Czestohowa, 2015, 2016, 2017, 2018), «Стратегия качества в промышленности и образовании» (Варна, Болгария, 2016, 2018), «Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні» ІТММ-2017, 2018, VIII Всеукраїнській науково-практичніій конференції «Охорона навколишнього середовища промислових регіонів як умова сталого розвитку України». Запоріжжя, 2012; Міжнародній науково-практичній конференції: «Литво: Металургія», Запоріжжя, 2013, 2015; XII Міжнародна конференція «Контроль і управління в складних системах» (КУСС-2014), Вінниця, ВНТУ, 2014; Перший науково-практичний семінар «Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування», Трускавець, 2014, 2015, 2016, 2017; Міжнародному геологічному форумі «Актуальні проблеми та перспективи розвитку геології: наука й виробництво» (Геофорум-2015), Одеса, 2015; V Міжнародній науково-практичній конференції «Теорія та практика вирішення екологічних проблем в металургії та гірничо-видобувній промисловості», Дніпропетровськ, 2011.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 39 наукових робіт, у тому числі 9 публікацій, що входять до міжнародної науково-метричної бази, 6 статей у закордонних колективних монографіях, 11 статей у наукових фахових виданнях, рекомендованих МОН України, 9 робіт опубліковано у збірниках наукових праць та матеріалах конференцій. Новизна технічних рішень захищена 4 патентами.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел з 337 найменувань. Дисертація має загальний обсяг 410 сторінок, містить 4 додатки, 81 ілюстрацію та 81 таблицю.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ УТВОРЕННЯ МАТЕРІАЛІВ ТЕХНОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ ТА ПЕРСПЕКТИВИ ЗАЛУЧЕННЯ У ВИРОБНИЦТВО МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ

1.1 Загальна характеристика проблеми відходів у гірничовидобувній та металургійній галузі

Чорна металургія є провідною галуззю національної промисловості та сприяє розвитку інших галузей української економіки, зокрема, машинобудування, будівництва, вугільної, коксохімічної, енергетичної, транспортної галузей тощо [1]. Дослідження стану, проблем та перспектив розвитку чорної металургії, теоретичних і практичних аспектів, спрямованих на формування раціональних шляхів її розвитку, зустрічаються в працях багатьох науковців, експертів, аналітиків та практиків: М.Гасика, С.Грищенко, В.Куцина, П.Кравченка, Є.Бершеди, О.Катаєва, В.Большакова, Л.Тубольцева, І.Куліка, В.Венгера та інш. Сьогодні ГМК України є невід’ємною частиною світової металургії і тісно пов’язаний з тенденціями її розвитку [2 - 12].

Як засвідчено у Загальнодержавній програмі розвитку мінерально-сировинної бази України на період до 2030 року, одним із вагомих чинників подолання кризового становища в економіці України є належне забезпечення потреб економіки в мінерально-сировинних ресурсах та ефективне їх використання [13]. На сьогодні в Україні у значних обсягах ведеться видобування кам'яного вугілля (1,7% загального видобутку у світі), товарних залізних (4,5%) та марганцевих (9%) руд, урану, титану, цирконію, графіту (4%), каоліну (18%), брому, вохри, нерудної металургійної сировини (кварцитів, флюсових вапняків і доломітів), хімічної сировини (самородної сірки, кам'яних і калійних солей) тощо. Метою прийнятої Програми є

забезпечення потреб національної економіки у мінеральних ресурсах за рахунок власного видобутку, зменшення залежності України від імпорту мінеральних ресурсів та збільшення експортного потенціалу країни за рахунок власного видобутку корисних копалин, що мають великий попит на світовому ринку. Звернуто увагу на техногенну сировину. У процесі добування, збагачування, переробки, транспортування, зберігання корисних копалин утворюються промислові відходи у вигляді розкривних порід, хвостів флотації і гравітації, металургійних шлаків, золошлаків, різноманітних шламів, мулу, стічних вод тощо. Щорічний обсяг відходів становить в Україні тільки у твердій фазі 0,6 млрд. $м^3$. На площі понад 50 тис. гектарів накопичено близько 8,6 млрд. $м^3$ (23-25 млрд. тонн) твердих промислових відходів, з яких 0,1-0,12 млрд. $м^3$ використовуються щороку для виробництва переважно будівельних матеріалів і мінеральних добрив, а решта залишається у відвалах. Механізмом виконання програм передбачено наукове забезпечення розробки та впровадження новітніх екологічно чистих і безпечних технологій у процеси використання корисних копалин та реабілітації земель, на яких здійснювався видобуток корисних копалин.

Гірничо-металургійний комплекс України, в тому числі феросплавна промисловість, відіграють важливу роль в економіці нашої країни [14]. Україна займає одне з провідних місць у світі по виробництву і зовнішній торгівлі феросплавами, перед усім сплавами марганцю. Аналіз ситуації у світовому сталеплавильному виробництві представляє інтерес для феросплавної промисловості [15]. У фундаментальній роботі М.І. Гасика та М.П. Лякішева [16] вказано на тісний взаємозв’язок феросплавного та сталеплавильного виробництв. На цей час потреба у феросплавах зумовлена не тільки зі зростанням об’ємів виплавки сталі, але також збільшенням сортаменту виплавляємих сталей, що також потребує виплавки різноманітних за складом феросплавів.

Для стабілізації економіки України важливим є впровадження технологічних розробок, які дозволяють отримувати необхідні результати з

мінімальними витратами сировини, часу і енергії. Збільшення попиту на метали призвело до прискореного видобутку та металургійного виробництва в останні роки, що спричинило швидке виснаження ресурсів первинних металів. Прийдешнім поколінням неможливо забезпечити умови для використання тих же невідновлюваних природних ресурсів, які використовує нинішнє покоління для задоволення своїх потреб, але створити науково-технічну базу, здатну ліквідувати очікуваний дефіцит, ми зобов'язані [17, 18]. Як відмічено авторами [19], ці прогнози не збуваються по різним причинам. Це обумовлено рівнем технологій видобутку і збагачення корисних копалин, який значно зріс, що дозволило залучати в експлуатацію родовища з більш низьким вмістом корисного компонента в руді. Крім того, все частіше стали залучатися в експлуатацію накопичені відходи збагачення минулих років, вміст корисних компонентів в яких наблизився до промислових кондицій.

З розвитком промисловості зростає кількість технологічних відходів. Особливо це відноситься до гірничодобувної та переробної галузей, в тому числі металургійної [20-24]. Використання техногенних матеріалів, які утворюються при видобутку і переробці сировини гірничо-металургійної галузі має економічне значення і забезпечує більш повне застосування невідновлюваних природних ресурсів та зниження темпів виснаження мінеральної сировини в надрах, ліквідацію джерел забруднення навколишнього середовища, рекультивацію займаних відходами земель. Зазвичай, техногенні утворення гірничо-металургійного виробництва накопичуються у вигляді відвалів некондиційних руд і розкривних порід, хвостосховищ збагачувальних фабрик, шлакозольних відвалів паливно-енергетичного комплексу, шлаків і шламів металургійного виробництва, відвалів хімічної галузі і інш. [25-31].

Розвиток мінерально-сировинної бази спрямований на те, що запаси мінеральної сировини можна збільшити залученням в практичне використання техногенних відходів промислового виробництва. При розробці нових досконалих технологій ці відходи можуть стати цінною

мінеральною сировиною. При існуючих в даний час технологіях видобутку і збагачення корисних копалин від 10 до 99% початкової маси сировини, видобутої з надр, перетворюється на відходи, які складуються у відвалах і утворюють техногенні родовища [32]. Раціональне використання мінеральних ресурсів техногенних родовищ слід розглядати в наступних основних аспектах: ресурсному, економічному, технологічному, екологічному та національної безпеки [33]. Ця проблема актуальна як для країн з багатими надрами, так і для бідних в цьому відношенні країн [34]. Металургійні відходи стали предметом зацікавлення науковців, які докладають зусиль для зменшення впливу шкідливих речовин [35, 36].

У 2017 році у всьому світі було вироблено близько 1,69 мільярда тонн нерафінованої сталі [37], при цьому на тонну сталі утворилося до 400 кг твердих відходів, які потребують утилізації [38]. Сучасна технологія та процеси виробництва первинних металів не є застосовними для прямого вилучення металів із цих відходів, тому потрібні спеціальні процеси переробки [39].

Речовини, що називаються відходами, регулюються суворими правовими нормами, метою яких є захист життя та здоров'я людини, а також захист природного середовища [40]. Директива 2008/98/ЄС Європейського Парламенту та Ради (Рамкова директива щодо відходів) від 19 листопада 2008 року визначає відходи як "будь-яку речовину або предмет які власник відкидає, має намір або від яких вимагається відкинути” [41].

Існують багато методів обробки та видалення відходів з точки зору захисту здоров’я та навколишнього середовища. Ця проблема постала перед суспільством досить давно [42]. Міжнародний симпозіум [43] проводився з метою сприяння міждисциплінарній взаємодії між науковцями та інженерами з питань мінеральної та металургійної галузі у напрямку переробки відходів. Екологічні проблеми та економічна необхідність максимізації використання ресурсів є двома основними стимулами для підвищеного інтересу до переробки вихідної сировини та переробки відходів з боку мінеральної та

металургійної промисловості [44]. Як відмічають автори даної роботи, зростаюче населення в світі, у поєднанні з досягненнями технологій та збільшенням споживання ресурсів, призвело до різкого збільшення потоку антропогенних матеріалів, що призводить до високого рівня відходів від гірничодобувної, металургійної та промислової переробки вихідної сировини. Оскільки утворення гірничо-металургійних відходів неминуче при виробництві промислових матеріалів, практика управління відходами на сьогодні зосереджена на тому, як керувати способом утворення та утилізації відходів [35-44]. Однак традиційний підхід до поводження з гірничодобувними та металургійними відходами не тільки не є стійким, але й знижує круговість більшості цих антропогенних матеріалів. На основі нової парадигми моделі кругової економіки, яка передбачає скорочення, переробку та повторне використання відходів, у цьому документі [44] наведено критичний огляд поточних та нових досліджень з питань переробки та повторного використання гірських та металургійних відходів. По-перше, у статті було класифіковано різні типи відходів у гірничодобувній та металургійній промисловості та представлено деякі законодавчі рамки, що регулюють ці види відходів. По-друге, у статті висвітлено поточні дослідження та нові тенденції щодо переробки та повторного використання відібраних гірничих, металургійних та споживчих відходів.

Видобуток корисних копалин − це складний процес, що включає діяльність, яка варіюється від розвідки до розробки шахт, збагачення корисних копалин, видобутку металів, виплавки, переробки, рекультивації [45]. У процесі видобутку металів ця діяльність утворює значну кількість відходів, як правило, що складаються з твердих відходів у вигляді пустих порід, пилу, шламів та шлаків, рідких відходів у вигляді стічних вод і газоподібні викиди. Пом'якшення наслідків таких гірничих, металургійних та металообробних процесів вимагає цілісного підходу до управління відходами, який включає зменшення кількості утворених відходів, переробку

в процесі та пошук нових ринків збуту та застосування в інших галузях економіки [44-46].

Таким чином, збільшення переробки та повторного використання різних типів відходів є раціональним рішенням для сировинних, екологічних та медичних проблем, що виникають в результаті утворення відходів. Спільні зусилля діяльності гірничодобувної та металургійної галузі можуть сформувати модель кругової економіки, яка сприяє нульовим відходам шляхом повторного використання та переробки цих відходів [44-47].

Визначено [45] переробку відходів як практику, яка видобуває нові цінні складові ресурсу або використовує відходи як вихідну сировину та/або перетворює весь потік відходів на новий цінний продукт. Утилізація означає застосування матеріалів відходів для засвоєння та перетворення в новий матеріал та/або повторного використання в тій же якості [22, 44], переробка відходів залежить від технологічних та економічних факторів. По суті, придатність для вторинної переробки матеріалів залежить від доступності методів і технологій, а також від існування ринків переробленої продукції. Нарешті, Всесвітня асоціація сталі (2015 р.) широко визначила термін «повторне використання» як повторне використання предмета або матеріалу або для його первісного призначення, або для подібної мети, без істотних змін у фізичній формі предмета чи матеріалу.

Для металургії України проблема відходів має особливу актуальність внаслідок високого рівня їх питомого утворення на одиницю металопродукції. Це обумовлює високу ресурсо- та енергоємність вітчизняних металургійних підприємств і забруднення навколишнього середовища в регіонах їх розміщення. Розвиток чорної металургії в другій половині XX століття показав, що металургійні підприємства мають широкі можливості по переробці різних видів відходів: від автомобільного металобрухту до побутових відходів. Залучення відходів у виробництво дасть змогу здійснити матеріально-енергетичні потоки між виробничими процесами металургійного підприємства і навколишнім середовищем,

збільшити кількість і видів відходів, що переробляються в металургійних агрегатах і забезпечити сталий розвиток не тільки самого металургійного підприємства, а й регіону, на території якого воно розміщується. Тому розробка фізико-хімічних положень використання відходів та методів їх практичної реалізації в умовах металургійних підприємств є актуальним завданням.

1.2 Характеристика марганцевих родовищ України та задачі збагачення і використання вторинних продуктів переробки марганцевої руди

Металургійна промисловість, а тим більш якісна металургія, в умовах ринку не може успішно функціонувати без використання легуючих металів, в тому числі без марганцю, хрому, ванадію, титану і інших металів. Серед цих металів провідне місце займає марганець, близько 90% його оксидів, з'єднань і сплавів використовується в чорній металургії. Однією із пріоритетних задач гірничо-металургійного комплексу України щодо раціонального використовування марганцю родовища Нікопольського марганцеворудного басейну є розробка і впровадження на усіх стадіях наскрізної технологічної схеми ефективних технологій видобутку і збагачення руди, агломерації концентратів і виплавки марганцевих феросплавів широкого сортаменту, які забезпечують підвищення коефіцієнта корисного вилучення марганцю із руди і виплавки конкурентоспроможних марганцевих сплавів [48, 16].

В Україні балансові запаси марганцевих руд складають біля 2 млрд т. Понад 70% вітчизняних марганцевих руд відносяться до карбонатних і окисно-карбонатних різновидів і є важко збагачуваними. Марганцеві руди вітчизняних родовищ містять відносно невисоку кількість марганцю і мають підвищену концентрацію фосфору і кремнезему [16], що не дозволяє, на відміну від більшості зарубіжних руд, використовувати сировину без попереднього збагачення і оґрудкування. У зв'язку з обмеженістю запасів високоякісних марганцевих руд все більшого значення набуває використання

бідних руд при виробництві марганцевих сплавів. Україна посідає перше місце серед країн СНД за обсягом видобутку і виробництву товарних марганцевих руд (концентратів). Запаси зосереджені в двох родовищах осадового типу: Нікопольська група в Дніпропетровській області (33%) і Великотокмацьке (Великий Токмак) родовище в Запорізькій області (67%) (табл.1.1). На базі Нікопольського родовища діють два найбільших гірничо-збагачувальних комбіната: Покровський ГЗК у складі семи карєрів, трьох збагачувальних і однієї агломераційної фабрик і Марганецький ГЗК у складі двох кар'єрів, семи шахт і двух збагачувальних фабрик.

Середній вміст марганцю в рудах відносно невеликий і складає 27…31% в окисних і 18…22% в карбонатних рудах, що приблизно в два рази нижче, ніж в середньому в зарубіжних країнах. В зв'язку з цим 100% руди піддається збагаченню за складними комбінованими схемами (рис.1.1, 1.2). Вилучення марганцю в товарну руду складає ~75%, приблизно четверта частина марганцю залишається в шламах промивки та "хвостах" збагачення, які складуються в спеціальних сховищах. Запаси в хвостосховищах розглядаються як техногенні родовища.

Таблиця 1.1. Розподілення запасів марганцю України, млн.т [49]

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

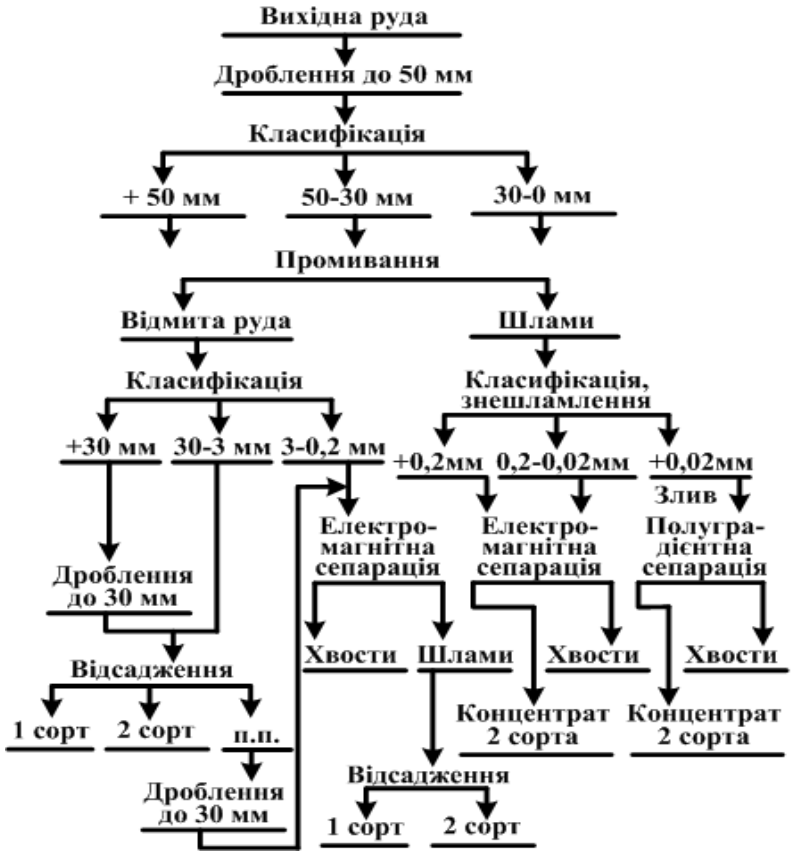


Рисунок 1.1. Принципова технологічна схема збагачення окисних марганцевих руд Нікопольського басейну



Рисунок 1.2. Принципова технологічна схема збагачення карбонатних марганцевих руд Нікопольського басейну

У табл. 1.2 вказані кількісні показники, що характеризують кожну з технологічних операцій і при отриманні кінцевих продуктів збагачення руди.

Таблиця 1.2. Кількісні показники продуктів збагачення руди

Кількісні показники	Концентрат I / IБ сорт	II сорт	Шлами
Вихід (α),%	14,91	24,00	59,64
Вміст марганцю (β),%	43,76	37,65	12,61
Вихід концентрату (γ),%	27,81	38,52	32,05

Як показав аналіз якісно-кількісної схеми збагачення оксидної марганцевої руди на Чкаловській збагачувальній фабриці при вмісті марганцю в сирій руді α=23,47% одержують концентрати з вмістом марганцю: I сорту β=43,76%, II сорту β=37,65% і вилученням ε_I=27,81% і ε_{II}=38,52%. В сумі вихід концентрату I сорту (γ_I=14,91%) і II сорту (γ_{11}=24,00) складає вихід бессортного концентрату $\gamma_{Б.К.}$=38,91%. У відвальний шлам перейшло 59,64% від маси збагачуваної руди на основі мінералів порожньої породи і певної кількісті рудних мінералів марганцю [27].

Великотокмацьке родовище, представлене, в основному, карбонатними рудами, є природним продовженням Нікопольського (рис. 1.3). На Великотокмакцькому родовищі спроби видобутку руд робилися, проте до цих пір не підтверджена їх рентабельність. Серед українських руд близько 80% становлять карбонатні (23,4% Mn), 13% - окисні (28,6% Mn) і 7% - окисно-карбонатні (25,0% Mn) [50, 51]. По даним [52] видобуток марганцю на 2018 рік складає 682,7 тис.т (3,4% світового виробництва). Аналіз стану сировинної бази і видобутку марганцевих руд України показує, що все більшої актуальності набуває вирішення проблеми вдосконалення технології збагачення карбонатних руд і отримання з них високоякісних концентратів, оскільки діючих запасів окисних руд вистачить не більше, ніж на 20 років.

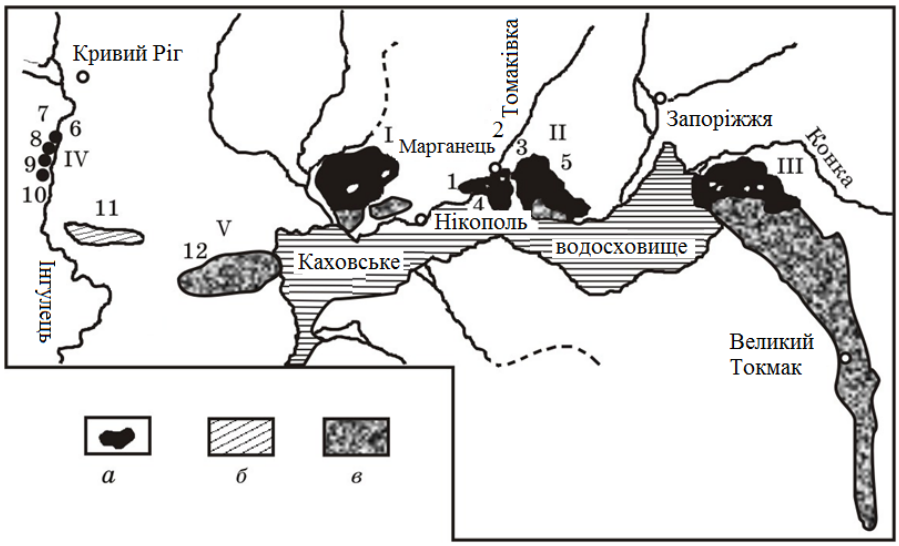


Рисунок 1.3. Схема основних рудоносних площ Нікопольського і Великотокмацького родовищ: а - оксидні; б - змішані; в - карбонатні рудоносні площі;

I - Західно-Нікопольська; II - Східно-Нікопольська; III - Великотокмацька; IV - Криворізька; V - Межиріччя Дніпро-Інгулець; ділянки: 1 - Максимова-Тимошевська; 2 - Закаменська і Новоселівська; 3 - Миколаївська; 5 - Грушево-Брасанска; 6 - с. Новоселівка; 7 - Балка Зелена; 8 - ст. Визирка; 9 - Інгулецька; 10 - Ніколо-Козельська; 11 - Високопільська; 12 - Ново-Воронцовська

Запаси марганцевої руди в Україні сумарно по Покровському і Марганецькому гірничо-збагачувальним комбінатам становлять третину світових запасів. Основним видом продукції, що випускає Покровський ГЗК, є марганцевий концентрат різних сортів з вмістом чистого марганцю від 26% до 43% (залежно від сортності). Попутні продукти - керамзитова глина і шлами. За діючими технологіями збагачення оксидної марганцевої руди Покровського родовища на збагачувальних фабриках АТ ПГЗК корисне вилучення марганцю із початкової руди (24,32% Mn, 2016 р.) у концентрати становило 68,4% (2016 р.). При цьому вихід концентратів складав 34,0% (2016 р.), а відвального шламу 32,05% з вмістом 11,2…12,61% Mn [27].

Зараз видобуток марганцевих руд відбувається в східній частині Нікопольського басейну (Марганецька) і в західній частині басейну (Покровська) (рис. 1.3). Видобувають приблизно близько 2 і 7,1 млн. тонн

руди на рік відповідно. Видобуток марганцевих руд ведеться на гірничо-збагачувальних комбінатах (ГЗК). В даний момент в роботі знаходяться 7 шахт і 10 кар'єрів. Руда збагачується на 4 збагачувальних комбінатах з отриманням товарного марганцевого концентрату, який містить 34% (Марганецький ГЗК) і 37,9% (Покровський ГЗК) металу. Дану продукцію поставляю на металургійні, феросплавні і інші підприємства. Інша частина руди і продукції експортуються в країни СНД і Європи.

Нікопольський марганцево-рудний басейн. Нікопольський марганцевий басейн протягується із заходу на схід на 250 км (шириною 25-50 км) від річки Інгулець (Дніпропетровська область) уздовж північного берега Каховського водосховища до села Нововасилівки (Запорізька область). Річка Дніпро ділить басейн на правобережну і лівобережну частини. До родовищ Нікопольського басейну належать 100% всіх врахованих у Державному балансі України запасів марганцевих руд, які становлять 2249,28 млн. тонн. Марганценосність геологічних комплексів цього регіону була відкрита в минулому столітті в басейні річки Інгулець і річки Солона, трохи пізніше почалася розробка родовищ марганцю. лід відмітити, що збагачена руда повинна відповідати Технічним умовам, в яких регламентовано масова частка марганцю, фосфору та клас крупності (табл.1.3-1.7).

Таблиця 1.3. Якісні показники за ТУ У 13.2-00190911-005:2011

Сорт	Клас крупності, мм	Контроль-ний клас, мм	Частка круп-ності, %	Масова частка Mn, %	Норма вологи, %	Масова частка P, %, не більше	Втрати при прокалю-ванні, %
Руда марганцева збагачена оксидна зі зниженим вмістом фосфору							
I (Ор)	0-50	+50	15	43,0	16,0	0,22	не >17%
IБ (Ор)	0-50	+50	15	41,0	16,0	0,22	не >17%
II (Ор)	0-50	+50	15	34,0	22,0	0,22	не > 17%
III (Ор)	0-50	+50	15	25,0	23,0	0,22	не > 14%
Руда марганцева збагачена оксидно-карбонатна зі зниженим вмістом фосфору							
I (ОКр)	0-50	+50	15	26,0	18,0	0,19	не > 17%
II (Ор)	0-50	+50	15	23,0	20,0	0,19	не > 13,5%

Таблиця 1.4. Середньорічні хімічні аналізи марганцевих руд

Сорт	Вміст, %										
	Mn	P	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	MnO_2	MnO	Fe	Fe_2O_3	п.п.п.
Руда марганцева збагачена оксидна зі зниженим вмістом фосфору											
I (Ор)	43,7	0,190	14,20	1,94	0,85	1,90	44,60	20,01	1,61	2,30	13,90
ІБ (Ор)	41,6	0,182	12,62	4,06	0,82	1,40	41,21	20,07	1,25	1,78	16,94
II (Ор)	35,3	0,173	24,87	2,84	0,87	1,96	34,72	17,23	1,30	1,92	14,80
Руда марганцева збагачена оксидно-карбонатна зі зниженим вмістом фосфору											
I (ОКр)	27,2	0,186	15,62	11,15	1,17	1,95	6,37	29,89	1,42	2,04	26,34

Таблиця 1.5. Гранулометричний склад марганцевої руди

Сорт	Крупність, мм	Вихід, %	Mn, %
I (Ор)	+25	4,8	23,6
	25-10	8,0	40,1
	10-4	67,9	46,6
	4-0	19,3	40,0
	Вихідний	100	43,7
ІБ (Ор)	+25	6,2	44,0
	25-10	19,5	37,6
	10-4	52,1	45,0
	4-0	22,2	36,5
	Вихідний	100	41,6
II (Ор)	+25	17,6	33,0
	25-10	26,3	35,2
	10-4	22,0	42,0
	4-0	34,1	32,2
	Вихідний	100	35,3
I (ОКр)	+25	41,8	26,2
	25-10	31,4	26,3
	10-4	11,7	30,4
	4-0	15,1	30,4
	Вихідний	100	27,2

Таблиця 1.6. Вимоги технічних умов до якості марганцевих концентратів Нікопольского басейну

Концентрати	Сорт	Вміст, %		
		Mn	Волога	в.п.п.
Марганцеві окисні (О)	I	43,1/43,0*	16,0	-
	IБ	-/41,0	16,0	-
	II	-/34,0	22,0	-
	III	-/25,0	23,0	-
Марганцеві окисно-карбонатні (ОК)	I	23,5/26,0	18,0	17,0
	II	-/23,0	20,0	14,0
Марганцеві флотаційні окисні (ОК)	I	-/43,0	27,0	-
	II	-/34,0	27,0	-
Марганцеві флотаційні окисно-карбонатні (ФОК)	I	-/26,0	27,0	17,0
	II	-/23,0	27,0	14,0

**Чисельник – вища, знаменник – перша категорія якості*

Таблиця 1.7. Гранулометричний склад марганцевих концентратів Нікопольського басейну

Фракція, мм	Концентрат окисний гравітаційний			Окисно-карбонатний концентрат
	Сорт			
	А	I	II	
>25	2,49	10,76	8,66	-
25-8	32,33	17,89	10,02	-
8-5	26,62	35,96	15,33	-
5-3	19,87	5,06	6,90	-
3-0,5	13,81	22,67	41,85	65,92
0,5-0,2	4,88	5,28	13,85	18,46
0,2-0,1	-	2,38	-	-
<0,1	-	-	3,40	15,62

Покровський гірничо-збагачувальний комбінат посідає важливе місце у сегменті гірничо-добувної галузі всієї України. Його першочерговими завданнями є: видобуток марганцевої руди (окисного, карбонатного та окисно-карбонатного типів), її переробка і випуск марганцево-рудного концентрату. Основні споживачі його продукції – підприємства сталеливарної та феросплавної галузей металургійної промисловості. Гірничі роботи на комбінаті проводяться відкритим способом – у кар'єрах. Завдяки

використанню роторних комплексів є можливість проводити селективний видобуток супутніх корисних копалин.

Технологічний цикл виробництва складається з декількох етапів: спочатку спеціальною технікою у кар'єрах розкривається рудний пласт, потім за допомогою видобувних машин руда вантажиться до автотранспорту, котрий везе сировину на прикар'єрні рудні склади. Саме звідти руда завантажується до думпкарів, які доставляють її на збагачувальні фабрики. Там сировина проходить повний цикл збагачення, кінцевим результатом якого є марганцевий концентрат (табл. 1.8-1.9). Готова продукція доставляється до споживачів залізничним транспортом.

До основних підрозділи комбінату відносяться: Чкалівський №2 та Північний (окисні руди), Олександрівський та Покровський кар'єри (карбонатні руди), Запорізький кар'єр (рекультивація); збагачувальні фабрики – Чкалівська та Олександрівська. У структурі Покровського гірничо-збагачувального комбінату функціонують два масштабних кар'єри, які видобувають окисну руду – Чкалівський №2 та Північний кар'єри.

Виробничі показники Чкалівського кар'єру №2 за 2019 рік склали: з видобутку руди на склад – 687,03145 тонн; видобуток руди крокуючими екскаваторами – 693,31945 тонн; розкрив – 15069,1 м^3. Виробничі показники Північного кар'єру - за 2019 рік: видобуток руди на склад – 1079,79075 тонн, видобуток руди крокуючими екскаваторами – 1069,62975 тонн; розкрив – 15064,53 м^3.

Карбонатні кар'єри: у 2019 році показники по розкриву в Олександрівському кар'єрі склали 4341 м^3 , було видобуто 400,82395 тис. тонн сировини, на склад вивезено 400,68995 тис. тонн марганцевої руди; Покровський кар'єр у 2019 році здійснили розкрив в об'ємі 4472,7 м^3, видобуто карбонатної сировини – 303,56568 тонн, вивезено на склад – 301,56568 тонн руди.

Таблиця 1.8. Динаміка видобутку марганцевої руди і виробництва товарних марганцевих концентратів на АТ ПГЗК [27]

Показники	Зміна показників по роках					
	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Видобуток марганцевої руди, тис.т	3612,1	3770,6	3906,2	3520,3	1973,2	3333,8
Вміст марганцю в руді, %	21,15	20,94	21,77	22,12	23,41	22,90
Виробництво окисних концентратів вищих сортів, тис.т	293,3	322,3	422,2	371,1	344,7	361,1
Вміст Mn в окисних концентратах вищих сортів, %	43,13	43,15	43,29	43,41	43,84	44,34
Частка вищих сортів в структурі, %	22,4	24,6	29,6	30,8	42,2	26,6
Виробництво окисних концентратів II сортів, тис.т	790,4	653,9	635,0	588,3	413,8	734,7
Вміст Mn в окисних концентратах II сортів, %	36,62	36,57	36,76	36,67	36,90	37,11
Частка II сорту в структурі, %	60,3	50,0	44,5	48,9	50,7	54,0
Виробництво карбонатних концентратів, тис.т	187,7	293,2	326,8	221,8	57,7	250,6
Вміст Mn в карбонатних концентратах,%	28,27	28,69	29,02	28,57	29,09	28,76
Частка карбонатних концентратів в структурі, %	14,3	22,4	22,9	18,4	7,1	18,5
Всього товарних концентратів, тис.т	1311,7	1308,1	1425,8	1204,2	816,8	1356,0
Вміст Mn в без сортному концентраті, %	36,50	35,99	36,48	36,94	39,25	37,28
Вихід, %	35,28	34,66	35,25	35,96	39,18	37,93
Витяг, %	66,88	66,29	66,17	66,54	70,70	69,47
Агломерат, тис.т	382,7	420,5	451,6	367,8	146,1	351,7
Вміст Mn в агломераті, %	40,10	40,87	40,79	41,30	40,81	40,86

Таблиця 1.9. Динамика видобутку марганцевої руди на кар’єрах АТ ПГЗК і щорічний середній вміст марганцю у руді в період 2010-2016 р.р.

Показники	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Чкалівський № 1 кар'єр							
1. Усього видобуто руди, тис.т	30,0	34,2	22,1				
2. Середній вміст марганцю (Mn) в руді, %	23,42	26,30	24,40				
Чкалівський № 2 кар'єр							
1. Усього видобуто руди, тис.т	804,5	512,9	330,0	627,0	667,7	611,5	348,8
2. Середній вміст марганцю (Mn) в руді, %	28,03	27,84	28,14	28,59	28,90	29,43	28,51
Північний кар'єр							
1. Усього видобуто руди, тис.т	623,0	226,3	113,8	496,8	253,8	613,8	378,4
2. Середній вміст марганцю (Mn) в руді, %	23,32	23,15	23,86	21,20	20,17	18,88	18,88
Шевченківський кар'єр							
1. Усього видобуто руди, тис.т	1069,0	402,7	506,3	805,1	969,6	769,7	515,4
2. Середній вміст марганцю (Mn) в руді, %	23,74	23,96	22,82	22,66	22,40	21,85	23,06
Запорізький кар'єр							
1.Усього видобуто руди, тис.т	62,1	45,2	15,0				
2.Середній вміст марганцю (Mn) в руді, %	23,91	23,96	24,47				
Олександрівський кар'єр							
1. Усього видобуто руди, тис. т	592,7	298,7	192,0	278,9	321,0	270,6	298,1
2. Середній вміст марганцю (Mn) в руді, %	14,95	14,77	14,77	14,63	14,61	14,68	15,36
Покровський кар'єр							
1. Усього видобуто руди, тис.т	152,5	179,5	172,8	134,6	157,0	195,7	145,1
2. Середній вміст марганцю (Mn) в руді, %	17,00	15,81	15,19	15,59	14,89	14,64	15,39
Усього видобуто в 7 кар'єрах, тис.т	3333,8	1699,5	1352,0	2342,4	2369,1	2461,3	1685,8

Найбільшою у Європі з випуску окисного концентрату є Чкалівська збагачувальна фабрика (ЧЗФ). Результатом роботи ЧЗФ у 2019 році стали

показники по завалці руди на рівні 1 млн 785 тис 73 тонни, з випуску валового концентрату – майже 600 тисяч тонн.

Основним виробничим завданням Олександрівської збагачувальної фабрики є випуск готової продукції, а саме карбонатного концентрату, з сировини Покровського та Олександрівського кар'єрів. За минулий 2019-й рік завалка з Олександрівського, Покровського та Північного кар'єрів на ОЗФ склала 733000 тонн, показники з випуску валового концентрату досягли рівня 195350 тонн.

При розробці Нікопольського родовища марганцевих руд в шламосховищах Покровського гірничо-збагачувального комбінату намито шламів з середнім вмістом марганцю 10-12% [53]. Аналіз фізико-хімічних властивостей концентратів 2-го сорту показує, що характерна для них зернисто-піщана структура не забезпечує достатньої комкуємості аглошихти і не дозволяє при проведенні її грануляції отримати необхідний гранулометричний склад і міцнісні показники гранулюємого матеріалу [54]. Надалі це призводить до зниження продуктивності агломашини. Однак, труднощі їх використання полягають в поганому злипанні при оґрудкуванні та брикетуванні, що потребує розробки технології огрудкування зі встановленням ефективного зв'язуючого [55].

1.3 Мінерали марганцевої руди Нікопольського марганцеворудного басейну

Україна має в своєму розпорядженні найбільші в світі родовища марганцевих окисних і карбонатних руд із сумарними балансовими запасами на Нікопольському і Великотокмацькому родовищах ~ 2 млрд. т. Виплавка марганцевих феросплавів складає більше 1 млн. т на рік [10]. Марганцеві руди Нікопольського марганцеворудного басейну [56-60] представлені мінералами марганцю: піролюзитом (β-MnO_2), псиломеланом (мінералогічна «суміш» оксидів і гідрооксидів марганцю), вернадітом ($MnO_2 \cdot nH_2O$),

манганітом (γ-MnOOH), браунітом (Mn^{2+}, Mn^{3+})$_6$[O_8SiO_4] і ін. Оксиди та гідрооксиди мають велику політипічну різноманітність. Так, MnO_2 існує у вигляді ряду модифікацій: β-MnO_2 (піролюзит), α, γ-MnO_2 (мінерал рамсделліт). Гідрооксид MnOOH відомий у вигляді трьох модифікацій: γ-MnOOH (манганіт), α-MnOOH (гроутіт, який поліморфний з манганітом γ-MnOOH) і β-MnOOH гексагональної структури [57].

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

Псиломелан - це ціла група сполук, що об'єднуються спільністю принципової будови. До складу псиломелану входить не менше 90% одно- і двовалентних оксидів марганцю, і приблизно 5% води, хімічно пов'язаної з оксидами, виглядає формула так: $mMnO+MnO_2+nH_2O$. Марганець в псиломелані нерідко заміщений іншими металами, а саме залізом, алюмінієм, барієм, магнієм, вольфрамом, кобальтом. Псиломелан, котрий переніс нагрівання до 500°С, втрачає воду. Варіативність хімічного складу з'єднання полягає в мінливості процентного вмісту оксидів, які складають з’єднання. Монооксид марганцю MnO може входити в псиломелан в концентрації від 8% до 25%. Діоксид марганцю MnO_2 становить від 60% до 80% від маси псевдомінерала. Решта припадає на воду і домішки. Барієвмісний різновид псиломелану є мінералом романешітом. Хімічна формула романешіта - $(Ba,H_2O)\cdot 2Mn_5O_{10}$. Сучасні мінералоги відносять до псиломелана і інші щільні руди марганцю, а саме брауніт (марганцовистий силікат), кріптомелан

(калієво-марганцевий оксид) $K(Mn^{4+},Mn^{2+})O_8O_{16}$, гаусманіт (з'єднання молекулярного і окисленого марганцю), коронадіт (свинцево-марганцевий оксид), літіофоріт (водний оксид літію, алюмінію і марганцю) і голландіт (оксид барію і марганцю). В природі найбільш поширений власне мінерал псиломелан, ромбічної сингонії, званий зазвичай псиломеланом.

Манганіт [58] – мінерал класу оксидів та гідрооксидів, основний оксид мангану ланцюжкової будови, формула: MnO[OH], домішки: SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO. В гідротермальних жилах утворює друзи, щітки кристалів, в осадових родовищах – щільні, натічні, оолітові, рідше зернисті агрегати. Колір від темно-сірого до чорного. Утворюється переважно при вивітрюванні порід, що містять марганець. Формується також у низькотемпературних гідротермальних умовах. Разом з піролюзитом, псиломеланом, родохрозитом та іншими мінералами утворює марганцеві руди осадово-морських родовищ (Чіатурі в Грузії, Нікопольське в Україні та ін.). Манганіт − за стандартний стан оксигідріду MnOOH прийнята моноклінна модифікація манганіту γ-MnOOH, друга модифікація α-MnOOH (гроутіт) має ромбічну, а третя β-MnOOH − гексагональну структури.

Біксбіїт − рідкісний мінерал, оксид марганцю і заліза, хімічний склад якого виражається формулою $(Mn, Fe)_2O_3$. Характерним є вміст домішок Al, Ti, Si, Mg. Мінерал існує в двох модифікаціях – ромбічній α-Mn_2O_3 (природний мінерал курнакіт α-$(Mn, Fe)_2O_3$ і кубічний β-Mn_2O_3. Колір біксбіїта чорний, іноді з бронзовими переливами. Біксбіїт утворює кристали кубічної форми, на яких зазвичай присутнє штрихування.

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

Карбонатні мінерали в карбонатних марганцевих рудах представлені родохрозитом і манганокальцитом. Родохрозит $MnCO_3$ − марганець ізоморфно заміщується елементами Fe, Mg, Ca та ін. Кальцієвий родохрозит

поширений в осадових рудах марганцю і, як правило, збагачений фосфором. Манганокальціт − основний рудний мінерал $(Mn,Ca)CO_3$, з якого складаються карбонатні руди осадових родовищ (хімічний склад: 29,94% MnO, 14,95% CaO, 10,94% SiO_2, 8,95% Al_2O_3, 28,38% в.п.п.).

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

Порожня порода марганцевих руд за складом аналогічна порожній породі залізних руд, в її склад входять SiO_2, Al_2O_3, CaO і MgO, що утворюють складні мінерали. Головними компонентами є кремнезем і значно меншою мірою − глинозем. Шкідливі домішки марганцевих руд − фосфор і сірка. Сірка в цих рудах знаходиться в дуже невеликих кількостях (0,07-0,3%), тому головною шкідливою домішкою є фосфор, вміст якого досягає 0,5%. Особливо небезпечний фосфор в рудах, призначених для виплавки феросплавів. При виплавці багатих марганцем феросплавів небажаною домішкою може бути залізо, яке перешкоджає отриманню високого вмісту марганцю в металі.

Таким чином, до марганцевих руд пред'являються такі вимоги: високий вміст марганцю, який в залежності від сорту руди має становити 20-47%; низький вміст фосфору, який зазвичай не повинен перевищувати 0,15-0,20%; низький вміст кремнезему в порожній породі. Так як в незбагаченому і неокускованому вигляді марганцева руда зараз не застосовується, то до її фізичних властивостей вимоги не пред'являються [59]. У марганцевих рудах (концентратах), використовуваних при виплавці сплавів марганцю, вміст марганцю має бути не менше 47% при відношенні Mn:Fe > 8; вміст кремнезему при цьому має бути не менше 11%, а фосфору - не більше 0,17%. Для виплавки силікомарганцю застосовують руди з більш високим вмістом кремнезему.

На підставі даних промислових досліджень Дніпропетровським металургійним інститутом [48] розроблені вимоги, що пред'являються до марганцевих концентратів (35-50% Mn) для електроферосплавного

виробництва, які коротко можуть бути сформульовані наступним чином: питомий вміст фосфору (відношення P/Mn) в оксидних концентратах для виплавки товарного силікомарганцю (СМн14, СМн17 і СМн20) має становити для концентратів з вмістом 35 і 50% Mn відповідно 0,002 і 0,004; питомий вміст фосфору в карбонатних концентратах (шихтах) для виплавки феромарганцю має складати також 0,002 і 0,004 при вмісті марганцю в концентратах (шихтах) 30 і 48% відповідно.

Інтенсивний розвиток промисловості тісно пов’язаний з проблемою технологічних відходів, особливо це відноситься до гірничодобувної та переробної галузей, в тому числі металургійної. Запаси мінеральної сировини можна збільшити залученням в практичне використання матеріалів техногенного походження, які при розробці технологій їх залучення у виробництво можуть стати цінною мінеральною сировиною. При існуючих в даний час технологіях видобутку і збагачення корисних копалин від 10 до 99% початкової маси сировини, видобутої з надр, перетворюється на відходи, які складуються у відвалах і утворюють техногенні родовища [32, 33]. Раціональне використання мінеральних ресурсів техногенних родовищ слід розглядати в наступних основних аспектах: ресурсному, економічному, технологічному, екологічному та національної безпеки [33]. Дуже характерно, що ця проблема актуальна як для країн з багатими надрами, так і для бідних в цьому відношенні країн.

При збагаченні та видобутку утворюються десятки мільйонів кубометрів відвальних порід і шламів. Великотоннажні відходи мають місце при спалюванні палива на теплових електростанціях, при металургійному переділі руд та ін. При цьому в значних об’ємах порід, шламів і шлаків концентруються хімічні елементи, з'єднання і мінерали, так як у техногенні відходи найчастіше потрапляють супутні корисні копалини та інші відходи виробництва, які є потенційно корисною сировиною. Найбільш перспективними за вмістом і запасах корисних компонентів є хвости збагачення руд чорних і кольорових металів. Ці відходи збагачення більш

зручні для утилізації, ніж відвали, оскільки вони більш однорідні та являють собою вже подрібнений, іноді, фракціонований матеріал. Хвости мокрої магнітної сепарації є дрібнодисперсними відходами, що не потребує проведення додаткових операцій подрібнення. Розвиток марганцеворудної бази може бути направлений на розробку шламосховищ, які є потенційними техногенними родовищами. Вони представлені дрібнодисперсною масою з вмістом марганцю до 20%, яка легко може бути розроблена різними способами. Вся ця маса вже піднята з кар'єрів і шахт і заскладована поблизу об'єктів господарської діяльності, що істотно знизить транспортні витрати при освоєнні цих ресурсів.

Найчастіше, єдиною альтернативою складування відходів у відвали, є їх утилізація в агломераційному виробництві. Добавка металургійних відходів у агломераційну шихту є загальноприйнятою практикою, однак частка залучення у переробку даних відходів не перевищує 1-2% від маси сирих матеріалів і ніяк не позначається на характері протікання агломераційного процесу і якості агломерату. Розробка існуючих шлакових відвалів і шламосховищ сприятиме до збільшення їх кількості в шихті, що буде вимагати проведення спеціальних досліджень з розробки раціональних технологій і технологічних рекомендацій залучення їх у металургійне виробництво для вилучення цінних компонентів. У зв'язку з обмеженістю запасів високоякісних руд все більшого значення набуває використання бідних руд. Тому широко впроваджують різні методи збагачення, видалення фосфору і знекремнювання руд. Сучасні металургійні агрегати пристосовані до споживання кускових матеріалів [16]. Для залучення у виробництво феросплавів дрібнодисперсної марганцевої сировини необхідно оґрудкувати її одним з трьох способів: агломерацією, окатуванням або брикетуванням.

Складний речовинний склад марганцевих руд які переробляються в Україні, а також недосконаліть технологічних схем не дозволяють в повному обсязі отримати марганець з руди в товарний концентрат, близько 25% марганцю залишається в шламах промивання і в «хвостах» збагачення,

які десятиліттями складувались в спеціальних сховищах − шламонакопичувачах. На території Нікопольського марганцеворудного басейну є більше 10 великих і дрібних шламосховищ, загальна кількість марганцевих шламів в яких становить ~ 250 млн. т [26].

Виснаження запасів багатих окисних руд, які легко збагачуються, і зростаючі обсяги виробництва концентратів викликали необхідність залучення в переробку бідних важкозбагачуваних окисних, а також змішаних і карбонатних руд, що лише поглибило існуючі проблеми шламоутворення і їх зберігання. В результаті утворюються мільйони кубометрів відходів збагачувального виробництва. Крім іншого, дані відходи негативно впливають на природні ландшафти та екологічні умови, займаючи площі родючих земель і погіршуючи середовище проживання людини. Техногенні родовища призводять до виключення з господарського обороту, зайнятих відходами виробництва. Крім того, відбувається знищення або зниження якості земель через пилові замети з відвалів та хвостосховищ, в результаті чого проблема переробки техногенних родовищ на сьогоднішній день стає все більш важливою виробничою та екологічною проблемою. У той же час, техногенні накопичення хімічних елементів і природних мінералів перетворюються в одне з найважливіших джерел мінеральної сировини. Такі джерела формуються протягом строку існування підприємств і мають значні масштаби накопичення. При цьому, відмітними особливостями техногенних родовищ також є їх географічне розташування (переважно в промислово розвинених регіонах), вони розташовані на земній поверхні і сформовані з практично повністю роздробленої гірської маси [2]. Обсяги, цінність і умови залягання цих джерел мінеральної сировини дозволяє класифікувати їх як техногенні родовища − штучне накопичення мінеральної речовини, за кількістю, якістю та умовами залягання придатне в даний час або на перспективу для промислового використання. Крім цього, вони є реальним резервом для розширення сировинної бази марганцевих руд за умови застосування раціональних технологій їх переробки.

З усього різноманіття марганцевих і марганецьвмісних мінералів (понад 200), які знаходять в природі, особливу цінність для промисловості представляють лише кисневі сполуки марганцю: піролюзіт, брауніт, гаусманіт, манганіт, вернадіт, мінерали групи псиломелану. Слід зазначити, що в світовій практиці більшість марганцевих руд, які використовуються в металургії, йде на виробництво вуглецевого феромарганцю, силікомарганцю і металевого марганцю. Крім того, марганцеві руди використовуються в хімічній промисловості (отримання мінеральних барвників), в електротехніці (виробництво сухих батарей), в сільському господарстві, у виробництв скла, кераміки, в кольоровій металургії (виробництво бронзи, латуні, мельхіору) і ін. Для розкислення і легування сталі застосовують феросплави, перш за все, марганцевої групи і різного марочного складу [48, 56]. Валове виробництво феросплавів широкого сортаменту безпосередньо залежить від кількості і якості виплавленої сталі. Зміни в динаміці рівня кількості виплавленої сталі в світі обумовлюють відповідні коливання обсягів вироблених феросплавів.

1.4 Характеристика родовищ залізних руд та продуктів їх збагачення

Основою сировинної бази підприємств ГМК є поклади залізних руд. За підтвердженими запасами залізних руд Україна займає 3 місце в світі після Росії та Австралії, за видобутком − 7, після Китаю, Бразилії, Австралії, Індії, Росії та США. Прогнозні запаси залізних руд в Україні нараховують 28 млрд. т, в тому числі, підтверджені − 16,5 млрд. т, 70 % з яких складають запаси Криворізького залізорудного басейну. Балансові запаси залізних руд в проектних контурах діючих підприємств станом на 1 січня 2008 р. складають 6 млрд. т. До залізорудної сировини Криворізького залізорудного басейну, крім магнетитових кварцитів, варто віднести й окислені руди, яких у надрах знаходиться більше 1,5 млрд. т, а заскладовано 365 млн. т. Промислові запаси станом на 2019 рік залізних руд близько 18 млрд. т. Вони пов'язані з так званою криворізькою серією протерозою. В межах басейну виявлено близько

300 рудних тіл, глибина залягання їх понад 2700 м, подекуди вони виходять на поверхню. Поряд з багатими мартитовими й гематито-мартитовими рудами (із вмістом заліза 51…66%) є значні запаси бідних (22…38 % заліза) руд − залізистих кварцитів, що потребують збагачення.

Криворізький залізорудний басейн являє собою складну природно-техногенну систему [61]. Дана геологічна будова зумовлює розташування великих підприємств гірничодобувної галузі країни з видобутку залізорудної сировини в Криворізькому басейні. Так, на родовищі ПАТ «ІнГЗК» за мінералого-петрохімічними, хіміко-аналітичними особливостями і технологічними показниками в числі балансових запасів неокислених залізистих кварцитів просторово виділяються гематит-магнетитові, магнетитові, магнетит-силікатні, магнетитові, силікат-магнетитові геолого-технологічні сорти. Кінцевою продукцією, яку виробляє комбінат, є залізорудний концентрат і товарний щебінь з розкривних порід. Однак при розробці карьера розкриваються також позабалансові запаси окислених кварцитів, кондиційні марганцеві руди, боксити, вапняки, піски і тальковмісні породи. Наприклад, в умовах ПАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг» залізовмісні відходи утворюються при кожній стадії технологічного процесу: від видобутку залізної руди до отримання кінцевої продукції (прокату) [61].

На території Кривбасу у відвалах накопичено понад 2,16 млрд. $м^3$ гірських порід. Відвали шламових відходів, збагачення залізистих кварцитів від збагачувальних фабрик ГЗК. Загальний обсяг шламових відходів у шламосховищах складає понад 2,4 млрд. $м^3$. Цінність вторинної сировини і необхідність вирішення проблем ресурсозбереження призводить до активного дослідження відвалів і сховищ техногенних матеріалів, розробці можливих варіантів їх підготовки з подальшою переробкою, що передбачає комплекс заходів − попередній аналіз вторинних матеріалів в первинному стані, їх підготовку окремо або в поєднанні з іншими матеріалами, теоретична оцінка передбачуваного способу переробки на підставі фізико-

хімічних особливостей поведінки елементів в складних системах під впливом заданих зовнішніх параметрів і експериментальна перевірка.

Основна маса сировини, що попутно видобувається, утворюється при видобутку руд і з 5 млрд. т попутних продуктів і відходів виробництва на частку чорної металургії припадає близько 3,6 млрд. т твердих відходів промислового виробництва. На залізорудних підприємствах вони становлять понад 3 млрд. т [62]. Так, відходи гірничодобувних підприємств умовно можна розділити на три основні групи: великотоннажні розкривні породи (у великій кількості накопичені в Дніпропетровській, Полтавській, Кіровоградській та інших областях і на різних родовищах вони мають різні розміри, зерновий, хімічний і мінералогічний склади), що вміщують породи і відходи збагачення залізних руд [63]. Відходи - продукти технологічного процесу переробки та збагачення бідної залізної руди - представляють кварцево-залізисту сировину насипною щільністю 1060...1700 кг/м^3 в залежності від вмісту залізорудних мінералів. Висока крупність відходів з шламосховищ пояснюється тим, що в процесі накопичення дрібні частинки виносяться водою, а великі − осідають в прибережній частині сховищ.

Протягом останніх десяти-двадцяти років активно проводяться дослідження техногенних родовищ Криворізького басейну, тому що в його відвалах міститься, за різними оцінками, від 10 до 13 млрд. т. розкривних порід, а в хвостосховищах − від 4 до 6 млрд. т. відходів збагачення бідних залізних руд (головним чином, магнетитового, в незначній кількості гематитового складу) [64]. За результатами роботи авторів [65], залучення в переробку вторинних залізовмісних хвостів і розкривних порід дає можливість отримання додаткового високоякісного гематитового концентрату і залізо-кремнійвміщуваних напівпродукту для металургійної промисловості.

Основним напрямком використання розкривних порід і відходів збагачення які утворюються є забезпечення власних потреб підприємств або для виробництва будівельних матеріалів. Практичне дослідження можливості

отримання первинного концентрату з лежалих магнетитових хвостів і напівпродукту з розкривних порід розпочаті на деяких відвалах рудників, де вони зосереджені. Результати дослідження, де представлені принципово-можливі схеми їх переробки, опубліковані в роботах [66-71].

Для промислової переробки сировини відвалів і хвостосховищ, необхідно перш за все мінералогічно і технічно обгрунтувати технологію збагачення лежалих хвостів. Дослідження проведені в роботах [65-68] показали, що лежані залізовмісні хвости, як гірничо-збагачувального так і металургійного виробництва є високоякісною мінеральною сировиною. Традиційним способом збагачення руд у Криворізькому басейні є магнітний, з використанням слабких магнітних полів для магнетитових руд, а для гематитових − сильних. На підставі цих даних створені магнітні сепаратори для збагачення бідних гематитових руд. Однак, впровадження таких сепараторів не привело до очікуваних результатів, так як були недостатньо враховані особливості мінерального складу руд, характер поведінки немагнітних мінералів в магнітних полях з високим градієнтом.

Найбільш перспективним методом збагачення лежалих хвостів гематитових руд є гравітаційний, заснований на поділі мінеральних часток в порівняльно тонкому потоці води з використанням разом з гравітаційними силами, сил динамічного тиску потоку води, відцентрових сил і сил тертя. Порівнюючи з іншими методами (магнітний, флотаційний) гравітаційний найбільш дешевий, простий у виконанні і в ряді випадків є більш селективним.

Рішення проблеми комплексного використання мінеральних ресурсів гірничих підприємств є важливим джерелом розширення сировинної бази родовищ і підтримки їх виробничих потужностей. Це пов’язано з тим, що попутно видобувають некондиційну руду і супутні скельні розкривні породи, які можуть стати техногенними корисними копалинами в майбутньому та можуть бути використані при удосконаленні технологічних процесів збагачення, застосування маловідходних і ресурсозберігаючих технологій

відпрацювання запасів. Родовища залізистих кварцитів знаходяться в сприятливих гірничо-геологічних і економічних умовах для комплексного використання всіх рудних і нерудних корисних копалин, а також шламових відходів збагачення [72]. За весь період видобутку корисних компонентів накопичилися значні запаси заскладованих позабалансових руд у відвалах, відходів збагачувального і металургійного виробництва, які можуть бути використані, наприклад, як будівельні корисні копалини. Ці запаси є техногенними родовищами, одними з видів ресурсів надр планети, що не вимагають проведення бурових, вибухових і вскришних робіт.

Велику кількість руд складають кварцити Криворізького залізорудного басейну, які за вмістом заліза поділяються на багаті руди, в яких вміст заліза більше 46 мас.%, та бідні руди з вмістом заліза менше 46 мас.%. Багаті залізні руди безпосередньо використовуються для одержання заліза, в той час як бідні залізні руди потребують збагачення. За мінеральним складом бідні залізні руди Кривого Рогу поділяються на магнетитові та гематитові кварцити. Магнетитові кварцити легко піддаються збагаченню методом магнітної сепарації.

У зв’язку з активною експлуатацією багатих залізних руд та магнетитових кварцитів, їх запаси зменшуються. Гематитові кварцити непридатні для збагачення методом магнітної сепарації. Вони знаходяться в тісній асоціації з магнетитовими кварцитами. При видобутку та збагаченні кварцитів утворюються відходи, які складуються у відвалах кар’єрів і шахт, хвостосховищах збагачувальних фабрик. Вже накопичено понад мільярд тон гематитових покладів, що створює негативний вплив на екологічний стан території. Запаси гематитових кварцитів Криворізького басейну складають більше 10 мас.% від загальних запасів руд. Важливою проблемою мінерально-сировинної бази України є залучення до металургійного процесу бідних залізних руд.

Існують методи збагачення бідних залізних руд, які використовують магнітний, флотаційний, гравітаційний способи та їх комбінації. Способи

потребують значних енергетичних затрат та часто є малоефективними. Однак, залізорудна сировина України має досить різноманітний гранулометричний, мінеральний та хімічний склад. Для її переробки досить ефективним, а головне універсальним, може бути використання магнетизуючого випалу з подальшою магнітною сепарацією. Магнетизуючий випал – це термічний процес часткового або повного перетворення слабомагнітних оксидів і гідроксидів заліза (гематит, гетит) на сильномагнітний магнетит з метою створення залізорудних концентратів за допомогою наступної магнітної сепарації [73]. У результаті роботи збагачувального комбінату було виявлено два основних недоліки технології – це забруднення повітряного басейну пиловими викидами і великі економічні витрати (природний газ, мазут, кокс [74]. Розвиток нових технологій збагачення ведеться в напрямку підвищення їх селективності. Паралельно розроблюються методи попередньої обробки руди з метою зміни фізичних і фізико-хімічних властивостей мінеральних компонентів для підвищення їх контрастності. Тому виникає необхідність в розробці альтернативного процесу, який дозволив би провести магнетизуючу обробку гематиту в процесі збагачення без випалу в печах. Так автори [75] вважають, що проблему утилізації окислених залізистих кварцитів, які зараз зберігаються, можно вирішити застосуванням флотації, яка є найбільш ефективним способом отримання високоякісного залізорудного концентрату.

1.5 Сучасний стан переробки залізовмісних відходів металургійного виробництва

Для сталого розвитку всіх галузей промисловості і інтеграції країн зі складу колишнього СРСР в Європейське співтовариство все більша увага приділяється підвищенню ефективності виробництва, економного витрачання ресурсів і енергії, охорони навколишнього середовища. Вимоги регіональних стандартів постійно посилюються в напрямку зменшення

шкідливого впливу на природу і здоров'я людини і гармонізуються з вимогами Європейських норм і світових стандартів. У зв'язку з цим, в даному розділі наводиться короткий опис законодавчих актів ЄС, що застосовуються щодо електросталеплавильних заводів. Існуюча законодавча база ЄС містить стандарти і директиви які стосуються якості повітря, води, поводження з відходами та небезпечними (шкідливими) матеріалами. Деякі Директиви Європейського законодавства, що застосовуються до електросталеплавильного виробництва наведені нижче:

1. Директива ЄС 84/360/EEC щодо скорочення забруднення повітря викликаного промисловими заводами (EC Directive 84/360/EEC on abatement of air pollution caused by industrial plants).

2. Директива ЄС 76/464/EEC щодо забруднення небезпечними речовинами, що потрапляють у водне середовище (EC Directive 76/464/EEC on pollution caused by dangerous substances discharged into the aquatic environment).

3. Директива ЄС 75/442 / EEC і 78/379 / EEC зі змінами 91/156 / EEC щодо поводження з відходами (EC Directives 75/442 / EEC and 78/379 / EEC, modified by 91/156 / EEC, on waste management).

4. Директива ЄС 85/337 / EEC з оцінки впливу на навколишнє середовище (EC Directive 85/337 / EEC on environmental impact assessment (EIA)).

5.Директива 2008/1 / ЄС Європейського парламенту та Ради від 15 січня 2008 року, що стосується запобігання і контролю забруднень (Directive 2008/1 / EC of the European parliament and of the Council of 15 January 2008 concerning integrated pollution prevention and control).

Грунтуючись на Директиві 84/360 / EEC від 28 червня 1984, Європейське співтовариство випускає документи, що містять опис Кращих Доступних Технологій (Best Available Techniques). Ці документи зазвичай містять опис існуючих нових технічних рішень, наприклад:

Техніко-економічне дослідження відновлювальних заходів, заснованих на Кращих Доступних Технологіях витрати води і утворення відходів для процесів первинної і вторинної металургії. Остаточний звіт 1993. (Techno-economic study on the reduction measures, based on Best Available Technologies, of water discharges and waste generation from the primary and secondary iron and steel industry. Final report: 09.1993);

Технічні замітки по Кращим Доступним Технологіям для зменшення викидів в атмосферу електросталеплавильними заводами. Остаточний звіт (квітень 1994 року). (Technical note on the Best Available Technologies to reduce emission of pollutants into the air from electric arc steel production plants. Final Report: April 1994);

Кращі Доступні технології. Реферативний документ з виробництва чавуну і сталі. Березень 2010 року [77]. Рішення Європейського парламенту та Ради з питань промислових викидів для виробництва заліза та сталі Лютий 2012 року [76].

Більшість законодавчих актів та рекомендаційних документів в електронному вигляді доступні на сайтах Європейського співтовариства [78-81]. В останніх перерахованих документах міститься інформація про основні проблеми металургійного виробництва та існуючих на сьогодні шляхів їх вирішення.

Переробка техногенних відходів залізорудної сировини Криворізького басейну має великі перспективи. У відвалах гірничодобувних підприємств міститься близько 2,5 млрд. т гематитових кварцитів з домішками багатих гематитових руд. Не менш 500-700 млн. т цієї сировини заскладовано без змішування з безрудними кварцитами, сланцями та іншими породами. Практичне дослідження можливості отримання первинного концентрату з лежалих магнетитових хвостів розпочато на деяких відвалах рудників, де накопичено магнетитові відходи. Результати досліджень опубліковано в роботах [65-68]. За результатами досліджень [68], залучення до переробки вторинних залізовмісних хвостів одного з багатьох техногенних родовищ

Кривбасу - Валявкінського хвостосховища, дає можливість отримання додаткового високоякісного гематитового концентрату для металургійної промисловості.

Протягом останніх років проводяться вивчення та активні дослідження хвостосховищ [65-71]. Для промислової переробки хвостосховищ, необхідно перш за все мінералогічно та технічно обґрунтувати технологію збагачення лежалих хвостів. Таким чином, актуальність проблеми обумовлена необхідністю розробки обґрунтованої комплексної технології збагачення лежалих хвостів, як техногенної залізорудної сировини.

Дослідження [71-84] показали, що лежалі залізовмісні хвости, як гірничо-збагачувального так і металургійного виробництва є високоякісною мінеральною сировиною. Традиційно в Криворізькому басейні розвивався магнітний спосіб збагачення руд: для магнетитових руд з використанням слабких магнітних полів, для гематитових - сильних. Були створені магнітні сепаратори для збагачення бідних гематитових руд. Однак, впроваджуючи ці сепаратори, розробники недостатньо враховували особливості мінерального складу руд, характер поведінки немагнітних мінералів в магнітних полях з високим градієнтом. Звідси й невдачі з впровадженням цього методу і неможливість отримання з його використанням кондиційного концентрату.

Найбільш перспективним методом збагачення лежалих хвостів гематитових руд є гравітаційний, заснований на поділі мінеральних часток у порівняльному тонкому потоці води з використанням разом з гравітаційними силами, сил динамічного тиску потоку води, центробіжних сил і сили тертя. Порівнюючи з іншими методами (магнітний, флотаційний) гравітаційний є найбільш дешевим, простим у виконанні і в ряді випадків більш селективним.

Було проведено ряд досліджень по вивченню мінералогічних складових лежалих хвостів Валявкінського сховища, які характеризуються доволі простим мінеральним складом. Переважають гематит та кварц, а магнетит та гідроксиди заліза знаходяться у меншій кількості [68, 84-86]. Гідроксиди

складають серію мінералів від гетиту (води 10-14%) до лимоніту і диспергованих гідроксидів, що знаходяться у великій кількості в агрегатах з глинистими мінералами і що складають до 30% води. Кварцу від 31 до 45%, він представлений зернами розміром менше 0,1 мм, деяка частина його знаходиться в тонкому проростанні з гематитом (клас +0,16 мм). В невеликій кількості (в сумі до 1%) знаходяться акцесорні мінерали (сфендистен, рутил та ін.). Відмічено сульфіди та самородне золото. Значна частина мінералів знаходиться в зростках. Найбільш поширені зростки кварцу з гематитом і магнетитом. Вони відмічаються навіть у тонких класах (-0,056 мм) до 12-16%, а в класі +0,16 мм до половини гематиту в зростках, що знижує показники збагачення магнітними та гравітаційними методами. Дослідження були проведені магнітним (з використанням сепаратора з сильним магнітним полем) та гравітаційним (з використанням концентраційних столів, гвинтових сепараторів та чашкових концентраторів) методами.

В даний час для переробки залізовмісних відходів побудовані установки по збагаченню продуктів подрібнення крупнозернистих відходів ДСФ шахти «Зоря-Жовтнева» методом «сухої» магнітної сепарації [87, 88]. Вони дозволяють отримувати з вихідного матеріалу із загальним вмістом заліза близько 40 мас.% агломераційну руду з вмістом заліза 53-55%. На Центральному ГЗК побудовано установку з вилучення магнетиту з лежалих хвостів збагачувальної фабрики з подальшим подрібненням корисного продукту і збагаченням. Проте роботи цих установок не дозволяють вирішити проблему максимального використання природних потенціалів вихідної сировини. У відходах повторного збагачення крупнозернистого матеріалу ДСФ вміст заліза надмірно високий - 35-40 мас.%. Встановлення ж повторного магнітного збагачення лежалих хвостів не вилучає близько 40% їх рудної складової, представленої гематитом. Внаслідок більш низької питомої магнітної сприйнятливості гематиту у порівнянні з магнетитом, близько 90% загальної його кількості втрачається у відходах повторного збагачення хвостів.

Гравітаційна і комплексна гравітаційно-магнітна технології забезпечують більш повне вилучення корисних компонентів з матеріалу техногенних покладів [89]. Основною умовою ефективності процесу збагачення руди є наявність значного градієнта по одному або декільком фізичним параметрам між рудним і нерудними мінералами. Гематит є феримагнетиком, слабомагнітним мінералом, що має щільність 5200 кг/м^3. Кварц - діамагнетик, немагнітний мінерал; щільність його 2650 кг/м^3. Таким чином, збагачення гематит-кварцових лежалих хвостів можливе магнітним або гравітаційним способом. У порівнянні з іншими методами (магнітний, флотаційний) гравітаційний є найбільш дешевим, простим у виконанні і в ряді випадків більш селективним. В якості об'єкта мінералогічних досліджень і технологічних експериментів використовували лежані відходи збагачення хвостосховища №2 ЦЗФ шахти «Північна» ім. В.А. Валявко.

Як відомо, гравітаційний метод збагачення тонкозернистих продуктів успішно застосовується у разі відсутності тонких шламів, що представляють собою мінеральні частинки розміром менше 10 мкм. Тому в розробленій авторами технологічній схемі передбачено попереднє знешламлення вихідної сировини з використанням гідроциклону малого діаметру. Піски гідроциклону є вихідним продуктом для гравітаційного збагачення. Технологічно і економічно оптимальними апаратами для цієї мети є гвинтові сепаратори.

На рис. 1.4 приведена принципова схема збагачення лежалих хвостів з використанням гравітаційного методу. Відповідно до неї, вихідний матеріал після дезінтеграції і розчинення водою до робочої густини подається на класифікацію. Шлами, що містять в середньому близько 12 мас. % заліза, переходять у відходи збагачення, піски направляються на збагачення з використанням гвинтових сепараторів. Легка фракція основної сепарації піддається контрольній гравітаційній сепарації, важка фракція перечищається за допомогою таких же сепараторів. Проміжні продукти повертаються на класифікацію. В результаті виходять відходи збагачення (хвости), що містять

в середньому близько 18 мас. % заліза і концентрат. Останній складається, переважно, з гематиту з невеликою домішкою зростків з гематиту і кварцу. Середній вміст заліза в концентраті становить близько 65 мас. %. При додатковій перечистці концентрату з використанням тих же апаратів можливе підвищення вмісту заліза в кінцевому продукті до 68-69 мас.%. Хвости гравітаційного збагачення можуть використовуватися як будівельний пісок [89].



γ - вихід продукту, %; β - загальний вміст заліза у продукті, мас.%;

ε - вилучення заліза у продукт, %

Рисунок 1.4. Технологічна схема збагачення лежалих хвостів

Матеріал крупності +0,16 мм не доцільно піддавати збагаченню внаслідок низького вмісту в ньому розкритого рудного матеріалу. Цей матеріал можливо використовувати в якості баластного, бетонного піску тощо [90].

Проведено порівняльну оцінку ефективності збагачення методом магнітної сепарації і гравітаційного. Дослідження проводилися магнітним (з використанням сепаратора з сильним магнітним полем) і гравітаційним (з використанням концентраційних столів, гвинтових сепараторів і чашкових концентраторів) методами. При магнітному методі вихідна сировина була знешламлена у гідроциклоні. Піски направлялися на сепаратор зі слабким полем (до 0,1 Тл) з метою отримання магнетиту, а потім на поліградієнтний сепаратор, з касетою з рифлених пластин, і напруженістю поля 1,0 Тл. Немагнітна фракція піддавалася повторній магнітній сепарації при напруженості поля 1,0 Тл. Магнітна фракція контрольної операції та немагнітна фракція перечищеної об'єднувалися і знову направлялися у переробку. В результаті було отримано гематитовий концентрат, вихід якого склав 53% з масовою часткою заліза загального 63,6% при вилученні 73,3%. Магнітне фракціонування концентрату показало, що введення додаткової операції по перечищенню не сприяє поліпшенню якості. Мінеральний склад отриманого гематитового концентрату: гематит - 73,3%; магнетит - 3,4%; зростки Fe - містять кварц - 17,0%; амфібол, карбонат - 6,3%.

Технологічна схема збагачення складається з операцій грохочення (нерухомий шпальтовий грохот з розміром ячейки 1мм) для видалення крупняку та небажаних предметів; основного і контрольного знешламлення (гідроциклони d 1000мм), основної та промпродуктової гвинтової сепарації (гвинтові сепаратори СВЗЛ-1500) і зневоднення концентрату (спіральний класифікатор КС-1000) [66]. Доводка залізовмісного концентрату на концентраційних столах в схему включена не була. При роботі по спрощеній схемі масова частка заліза у концентраті складала 65,0% при виході 21,9% і вилученні 43,9%. Важка фракція (концентрат) гвинтових сепараторів може згущуватися в згущувальних воронках або дешламаторах до щільності 50-60% твердого.

Авторами роботи [91] проведена оцінка ефективності методу зворотньої катіонної флотації і високоградієнтної магнітної сепарації при

збагаченні поточних хвостів переробки магнетитових кварцитів, з метою отримання високоякісного гематитового концентрату. Дослідження проводились на відходах поточного виробництва, що містять 25,4% Fe і 54,6% SiO_2. Гранулометричний аналіз вихідного продукту показав, що гематитомістячі хвости представлені дуже тонким матеріалом з масовою часткою фракції -0,044 мм близько 80%, в якій міститься ~ 85% заліза. Мінеральний склад хвостів представлений досить широким спектром груп мінералів. За даними рентгеноструктурного і рентгеноспектрального аналізів встановлено 10 мінеральних фаз, вміст яких в пробі перевищувало 0,5%. Це кварц, гематит, сладоніт $K(Mg,Fe^{2+})(Fe^{3+},Al)Si_4O_{10}(OH)_2$, егірин $(Na,Fe^{3+})Si_2O_6$, анкерит $Ca(Fe^{2+},Mg)(CO_3)_2$, магнезіальний сидерит $(Fe^{2+},Mg)CO_3$, доломіт $CaMg(CO_3)_2$, магнезіорібекіт $(Na_2Mg_3Fe^{3+}{}_2)Si_8O_{22}(OH)_2$, лепідокрокіт $FeO(OH)$ і вермикуліт $(Mg, Fe^{2+}, Al)_3 (Al, Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$. Ступінь розкриття мінералів становила від 60 до 80%, при цьому як показала електронна мікроскопія, розкриття мінеральних зерен гематиту відбувалося при крупності менше 44 мкм. Мінерали порожньої породи в класі -0,053 мм знаходилися також в основному у вигляді розкритих зерен. У верхніх класах (+53 мкм) породні мінерали на 60-90% перебували в зростках з гематитом або в складних зростках.

Результати флотаційних досліджень показали, що при попередньому видаленні великих класів (+53 мкм) і знешламлені по 20 мкм вихідних залізорудних хвостів, можливо отримувати безпосередньо гематитовий концентрат високої якості. При загальній витраті крохмалю 600 г/т і витраті ефірдіаміну 140 г/т було отримано гематитовий концентрат, який містить близько 60% Fe і 4,9% SiO_2. Мінералогічний аналіз флотаційних продуктів показав, що в пінний продукт (хвости), при цьому реагентному режимі, видаляється 96% кварцу і 90% селадоніта. При цьому, в одержуваному концентраті залишається більше 30% егіриніту і близько 20% магнезіорібекіту (від масової частки у вихідному продукті). Зміст анкеріту і магнезіального сідеріту збільшується майже в два рази, з 2,9-3,3% до 5,0-

5,4%. Таким чином, для отримання концентрату з більш високим вмістом заліза необхідно максимально повно видалити карбонати і піроксен (егіриніт) або з одержуваного концентрату або з вихідного продукту, що надходить на катіонну флотацію.

Були проведені дослідження з попередньою збагачення вихідних залізорудних хвостів методом високоградієнтної магнітної сепарації (ВГМС), з метою зниження вмісту карбонатів і силікатів і відповідно підвищення вмісту Fe. Досліджувався вплив 2-х параметрів на якість одержуваного попереднього концентрату - величини магнітного поля (кращі результати отримані при індукції магнітного поля від 0,64 до 0,95 Тл) і швидкості подачі живлення. Для подальших флотаційних досліджень був отриманий магнітний попередній концентрат, що містить 44,3% Fe і 26,9% SiO_2 з вилученням 65%.

При зворотній катіонній флотації магнітного предконцентрату застосовувався вже протестований ефірдіамін, а також суміш ефірдіаміна з первинним аміном в співвідношенні 4:1 і суміш ефірдіаміну з ізоспиртами в співвідношенні 5:1. Витрати крохмалю залишалися без змін. Результати флотації показали, що застосування ефірдіаміну з загальною витратою 110 г/т ймовірно дозволяє сформувати стійкий адсорбційний шар на поверхні кварцу і неоднорідній поверхні Fe-силікатів. В результаті отримано високоякісний гематитовий концентрат із вмістом 63,4% Fe і 4,3% SiO_2, при вилученні близько 67% Fe від операції і виході близько 14% від вихідних залізовмісних хвостів.

Таким чином, аналіз результатів досліджень та існуючої практики збагачення лежалих залізовмісних хвостів Валявкинського хвостосховища дозволив визначити, що найбільш ефективним методом отримання гематитового концентрату є гравітаційний, який дозволяє в порівнянні з магнітним методом отримати концентрат на 4% вище.

Існуючі технології збагачення залізистих кварцитів, зокрема метод мокрої магнітної сепарації дозволяє залучати до переробки тільки магнетитові кварцити, що призводить до втрати заліза (гематиту) з хвостами.

Враховуючи тонку гранулометрію помолу для розкриття зерен магнетиту, гематит, в основному розкритими зернами може бути вилучено як методами механічного збагачення так і флотації.

Авторами [91] розроблено схему магнітно-флотаційного збагачення (рис. 1.5), яка дозволяє отримати високоякісний концентрат з низьким вмістом кремнію. Приведена схема включає попереднє збагачення вихідних гематитомістячих хвостів методом високоградієнтної магнітної сепарації (ВГМС), з метою зниження вмісту карбонатів і силікатів і підвищення вмісту заліза в продукті, що надходить на зворотну катіонну флотацію [66]. При індукції магнітного поля від 0,64 до 0,95 Тл було отримано магнітний концентрат, що містить 44,3% Fe і 26,9% SiO_2, з вилученням заліза близько 65%. Мінералогічним аналізом магнітної фракції -0,053+0,020 мм встановлено, що в даному класі крупності, що направляється на флотаційне дозбагачення, досягнуто зниження вмісту анкеріта (карбонату) з 2,9 до 1,3%.

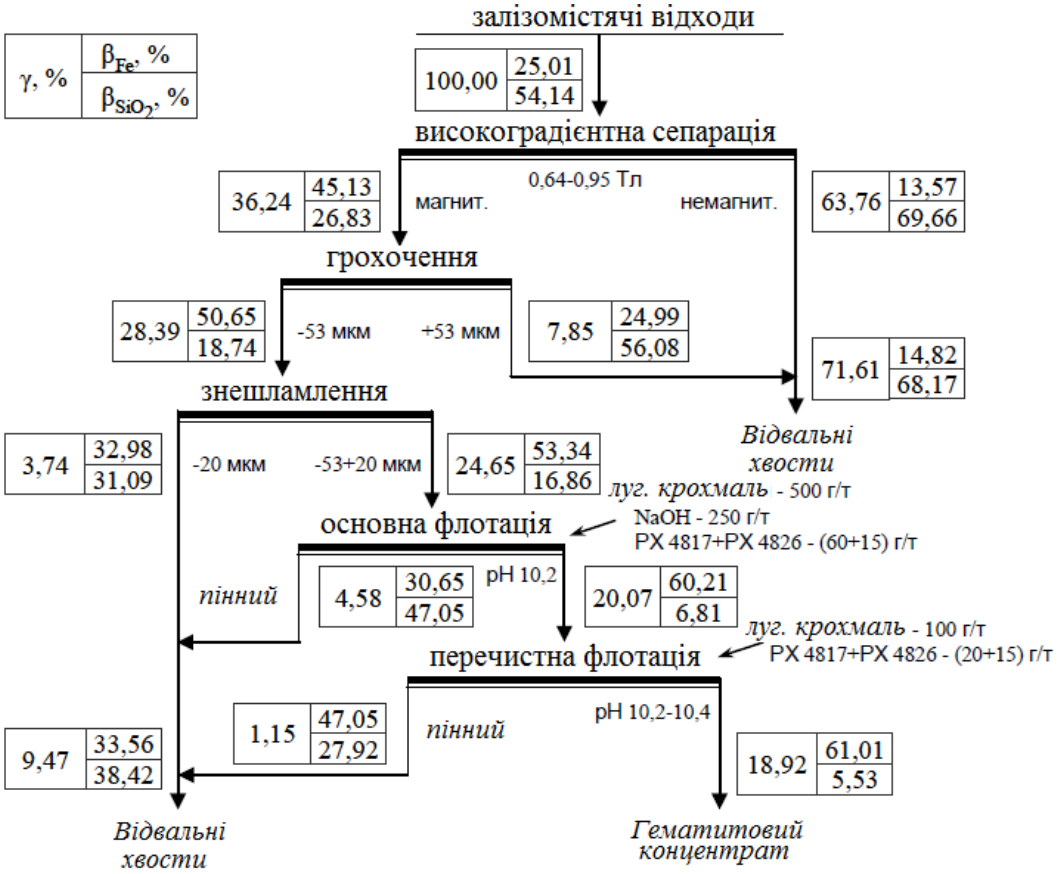


Рисунок 1.5. Схема магнітно-флотаційного збагачення хвостів збагачення

Флотаційне збагачення магнітного концентрату із застосуванням поєднання ефірдіаміна і ізотрідеканола (загальною витратою 110 г/т) дозволило отримати гематитовий концентрат із вмістом 61,0% Fe і 5,5% SiO_2 при виході близько 19% від вихідних гематитомістячих відходів.

Таким чином, аналіз результатів досліджень та існуючої практики збагачення лежалих залізовмісних хвостів Валявкинського хвостосховища дозволив визначити, що найбільш ефективним методом отримання гематитового концентрату є гравітаційний, який дозволяє в порівнянні з магнітним методом отримати концентрат на 4% вище. Гравітаційне збагачення забезпечує отримання з матеріалу Валявкінського родовища високоякісних залізовмісних концентратів з масовою часткою заліза – від 66,51 до 67,46%; вихід залізовмісних концентратів та вилучення в нього $Fe_{заг.}$ сильно залежить від вмісту заліза у відходах: при масовій частці $Fe_{заг.}$ 45,5% вихід концентрату складає 31,23 - 35,92% і вилученням 46,3 - 52,52%, а при масовій частці $Fe_{заг}$ 27% ці показники відповідно рівні 12,22 - 9,36% і 30,1-23,23%.

Існуючі технології збагачення залізистих кварцитів, зокрема метод мокрої магнітної сепарації дозволяє залучати до переробки тільки магнетитові кварцити, що призводить до втрати заліза (гематиту) з хвостами. Враховуючи тонку гранулометрію помолу для розкриття зерен магнетиту, гематит, в основному розкритими зернами може бути вилучено як методами механічного збагачення так і флотації.

На жаль у літературі відкритого доступу, мало відомостейі про застосування металургійних методів до залучення у переробку хвостів збагачення залізистих кварцитів [73, 75, 92, 93]. Використовують магнітний, флотаційний, гравітаційний способи та їх комбінації. Способи потребують значних енергетичних затрат та часто є малоефективними. Однак, залізорудна сировина України має досить різноманітний гранулометричний, мінеральний та хімічний склад. Розвиток нових технологій збагачення ведеться в напрямку підвищення їх селективності. Паралельно

розроблюються методи попередньої обробки руди з метою зміни фізичних і фізикохімічних властивостей мінеральних компонентів для підвищення їх контрастності. Тому виникає необхідність в розробці альтернативного процесу, який дозволив би провести магнетизуючу обробку гематиту в процесі збагачення без випалу в печах. На прикладі випал-магнітного збагачення окислених залізистих кварцитів (наприклад, ЦГЗК) доведено, що повна перебудова структури мінералів (гематит-мартит-гетит-магнетит) вимагає великих енергетичних витрат. Тому з економічної точки зору більш перспективно використання дефектів кристалічної решітки, що полягає у виборі такого виду і рівня енергетичних впливів в процесі підготовки мінералів до збагачення, щоб в їх структурі не відбувалося істотних змін, а лише з'явилися деякі відхилення в її періодичності або точніше в різній концентрації дефектів. Виникаючи внаслідок цього зміни у властивостях мінералів, як правило, вже є достатніми для поділу останніх методами збагачення. Серед різних способів відновлення заліза істотні переваги мають ті, в основу яких покладені процеси металізації залізорудної сировини при низьких і помірних температурах (без плавлення) з використанням недефіцитних газоподібних і твердих відновників. Вони служать базою для створення енергозберігаючих технологій, можуть бути організовані з меншими капітальними витратами.

ВИСНОВКИ

1. У процесі добування, збагачування, переробки, транспортування, зберігання корисних копалин утворюються промислові відходи у вигляді розкривних порід, хвостів флотації і гравітації, металургійних шлаків, золошлаків, різноманітних шламів, мулу, стічних вод тощо. Щорічний обсяг відходів становить в Україні тільки у твердій фазі 0,6 млрд. $м^3$. На площі понад 50 тис. гектарів накопичено близько 8,6 млрд. $м^3$ (23-25 млрд. тонн) твердих промислових відходів, з яких 0,1-0,12 млрд. $м^3$ використовуються щороку для виробництва переважно будівельних матеріалів і мінеральних добрив, а решта залишається у відвалах.

2. Розвиток чорної металургії в другій половині XX століття показав, що металургійні підприємства мають широкі можливості по переробці різних видів відходів: від автомобільного металобрухту до побутових відходів. Залучення відходів у виробництво дасть змогу здійснити матеріально-енергетичні потоки між виробничими процесами металургійного підприємства і навколишнім середовищем, збільшити кількість і видів відходів, що переробляються в металургійних агрегатах і забезпечити сталий розвиток не тільки самого металургійного підприємства, а й регіону, на території якого воно розміщується.

3. У світовій металургійній практиці марганець входить до числа стратегічних металів. Промислові запаси марганцевих руд України зосереджені в найбільшому в світі Нікопольському марганцевому басейні (вміст марганцю в руді від 14,5% до 32%). Основну їх розробку, видобуток і збагачення ведуть найбільші в світі підприємства АТ «Марганецький гірничо-збагачувальний комбінат» і АТ «Покровський гірничо-збагачувальний комбінат».

4. Розглянуто постадійний процес принципової і якісно-кількісної схем збагачення видобутої (сирої) марганцевої оксидної руди за гравітаційно-

магнітної схемою з отриманням валового безсортного марганцевого оксидного концентрату.

5. Узагальнені та проаналізовані дані щодо видобутку марганцевої руди, якості, гранулометричного складу та діючих технічних умов. Розглянуто вміст марганцю у різних за фракціях та різного сорту марганцевій руді. Для концентрату окисного гравітаційного характерним є значна кількість дрібних фракцій, що потребує його огрудкування перед спіканням.

6. За запасами залізних руд Україна знаходиться на третьому місці в світі. Велику кількість руд складають кварцити Криворізького залізорудного басейну, які за вмістом заліза поділяються на багаті руди, в яких вміст заліза більше 46 мас.%, та бідні руди з вмістом заліза менше 46 мас.%. Багаті залізні руди безпосередньо використовуються для одержання заліза, в той час як бідні залізні руди потребують збагачення.

7. За мінеральним складом бідні залізні руди Кривого Рогу поділяються на магнетитові та гематитові кварцити. Магнетитові кварцити легко піддаються збагаченню методом магнітної сепарації. У зв’язку з активною експлуатацією багатих залізних руд та магнетитових кварцитів, їх запаси зменшуються. Гематитові кварцити непридатні для збагачення методом магнітної сепарації. Вони знаходяться в тісній асоціації з магнетитовими кварцитами. При видобутку та збагаченні кварцитів утворюються відходи, які складуються у відвалах кар’єрів і шахт, хвостосховищах збагачувальних фабрик. Вже накопичено понад мільярд тон гематитових покладів, що створює негативний вплив на екологічний стан території. Запаси гематитових кварцитів Криворізького басейну складають більше 10 мас.% від загальних запасів руд. Важливою проблемою мінерально-сировинної бази України є залучення до металургійного процесу бідних залізних руд.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Кулик І.М. Сучасний стан та основні фактори розвитку чорної металургії України / І.М. Кулик // Бізнесінформ. – 2012. – № 5. – С.116–121.

2. Большаков В.І. Чорна металургія і національна безпека України / В.І. Большаков, Л.Г. Тубольцев // Вісник НАН України. – 2014. – № 9. – С. 48–58.

3. Катаєв О.О. Досвід і перспективи енергозбереження ресурсомістких підприємств гірничо-металургійного комплексу України [Електронний ресурс] / О. О. Катаєв // Економіка України. - 2013. - № 9. - С. 18-30. - Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/EkUk_2013_9_4

4. Venger V., Osipov V. Domestic market as a development factor for Ukraine's metal industry. // Ekon. prognozuvannâ 2017; 3:69-84. - Режим доступу: https://doi.org/10.15407/eip2017.03.069

5. Власюк Т.О. Металургійна галузь України на світовому ринку: проблеми та пріоритети. // Науковий вісник Національної академії статистики, обліку та аудиту. - 2016. - № 3. - С. 91–103.

6. Кулицький С. Проблеми розвитку українського гірничо-металургійного комплексу на сучасному етапі. // Україна: події, факти, коментарі. - 2015. - № 14. – С. 37-49. - Режим доступу: http://nbuviap.gov.ua/images/ukraine/2015/ukr14.pdf

7. Оболенська Т., Довгань Д. Україна на світовому ринку чорних металів. // Вісник Львівського університету. Серія "Міжнародні відносини". - 2015. - Вип. 36. - Част. 3. - С. 169–176.

8. Куцин В.С. Новітні енергозберігаючі технології виробництва марганцевих феросплавів у електропечах. / В.С.Куцин // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2013. – № 3. – С. 168–183.

9. Грищенко С.Г. Состояние, проблемы и перспективы развития ферросплавной промышленности Украины / С.Г. Грищенко, М.И. Гасик, В.С. Куцин, П.А. Солошенко, С.Л. Кудрявцев // Товарный монитор. Металлургия. – 2014. - № 2(2). - С. 14–17.

10. Грищенко С.Г., Куцин В.С., Гасик М.И. Энергоэффективность и экологичность - будущее мировой ферросплавной промышленности (по материалам международного ферросплавного конгресса ИНФАКОН-14). // Сталь. – 2015. - № 9. - С. 18-24.

11. Коваленко О.В. Проблеми та перспективи розвитку феросплавного виробництва як важливої складової металургії України. // Глобальні та національні проблеми економіки. – Вип. 4. - 2015. – С. 424-426. - Режим доступу: http://global-national.in.ua/archive/4-2015/89.pdf

12. Грищенко С.Г., Куцин В.С., Кравченко П.А., Кудрявцев С.Л. Ферросплавная промышленность мира и Украины в 2014-2015 годах. // Сучасні проблеми металургії. - Том 19. - Випуск 1. - 2016. - С. 279-285.

13. ЗАКОН УКРАЇНИ. Про затвердження Загальнодержавної програми розвитку мінерально-сировинної бази України на період до 2030 року. Відомості Верховної Ради України (ВВР), 2011, № 44, ст. 457. - Режим доступу: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/3268-17#n14

14. Состояние и перспективы развития ферросплавной промышленности. Грищенко С.Г., Куцин В.С., Кравченко П.А., Солошенко В.С., Кудрявцев С.Л., Власюк Е.А. // Экология и промышленность. - №3. - 2013. - С. 4-9.

15. Грищенко С.Г., Медовар Л.Б., Грановский В.К. О возможных путях развития ферросплавной промышленности во взаимосвязи с видоизменениями в производстве стали. // Сучасні проблеми металургії. - Том 19. - Вип. 1. - 2016. - С. 270-278.

16. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. - М.: СП «Интерметинжиниринг», 1999. - 764 с.

17. Перспективы вовлечения в эксплуатацию техногенных месторождений (на примере Украины и Грузии). / П.И. Копач, Л.В. Якубенко, В.Н. Романенко, Г.Г. Шматков, Н.М. Чихрадзе, С.К. Хомерики,

Р.В. Михельсон, Е.Д. Матарадзе // Екологія і природокористування. - 2013. - Вип. 16. - С. 210-218.

18. Yang Y. Metal Recovery from Industrial Solid Waste − Contribution to Resource Sustainability. In: Kvithyld A. et al. (eds) REWAS 2013. Springer, Cham. - Режим доступу: https://doi.org/10.1007/978-3-319-48763-2_41.

19. Шапарь А.Г. Исчерпаемость минеральных ресурсов, целесообразность и условия их ввода в эксплуатацию. / А.Г. Шапарь, П.И. Копач // Открытые горные работы. – 2000. – № 4. – С.57-62.

20. Пройдак Ю.С., Камкіна Л.В., **Мяновська Я.В.** Зниження залежності феросплавного виробництва України від імпорту марганцевої сировини. // Друга науково-практична конференція "Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування", Україна, м. Трускавець, 5–8 жовтня 2015 р. - С. 67-72.

21. European Commission. 2006. Directive 2006/21/EC of the European Parliament and of the Council on the management of waste from extractive industries.

- Режим доступу: http://ec.europa.eu/environment/waste/mining/legis.htm [accessed 27 January 2018.

22. Ndlovu, S., Símate, G.S., and Matinde, E. 2017. Waste Production and Utilization in the Metal Extraction Industries. Taylor & Francis/CRC Press, Boca Raton, FL. - Режим доступу: https://doi.org/10.1201/9781315153896

23. Norval D., Oberholster R.E. 2011. Further processing and granulation of slags with entrained metal and high metal compound content, with specific reference to present manganese slag dumps as well as additions due to daily production. Southern African Pyrometallurgy. Jones, R.T and den Hoed, P. (eds.). Southern African Institute of Mining and Metallurgy. Johannesburg, South Africa. pp. 129-143.

24. Rankin W.J. Minerals, Metals and Sustainability: Meeting Future Material Needs. - CRC Press, Leiden, The Netherlands, 2011. - 440 p.

25. Babich, A. I., H. W. Gudenau, and D. G. Senk, “Optimization of energy consumption in ironmaking processes by combined use of coal, dust, and waste,”3rd International Conference on Science and Technology of Ironmaking. Proc., Dusseldorf, June 16–20, 2003, pp. 89–94.

26. Belkin, A. S., Yu. S. Yusfin, I. F. Kurunov, et al., “Use of iron-coke briquets with a cement binder in blast-furnace smelting,” Metallurg, No. 4, 39–41. (2003).

27. Комплексный анализ влияния производственной деятельности ПАО «ОГОК» на окружающую среду и разработка мероприятий по обеспечению экологической безопасности и устойчивого развития предприятия. Часть 1. Характеристики производственных мощностей по добыче марганцевой руды и технологической схемы ее обогащения. / С.П. Шуваев, Ю.И. Коркодола, Л.Л. Куцевол, М.И. Гасик, А.В. Жаданос // Экология и промышленность. - 2017. - № 1. - С. 13-20.

28. Dzyuba, O. I. and V. F. Kublik, “Technology for concentrating manganese-bearing oxide sludge by a combination method,” Proc. International ScientificTechnical Conference, Krivoy Rog, May 24–27, 2004,pp. 594–598.

29. Kekukh, A.V., B.M. Linetskii, S. N. Kripak, et al., “Technology for recycling oil-bearing scale in coke production,” Proc. International ScientificTechnical Conference, Krivoy Rog, May 24–27, 2004, pp. 587–590.

30. Noskov V.A. “The role of briquetting in the problem of recyling metallurgical wastes,” Proceedings of a Scientific-Technical Conference, Krivoy Rog, May 24–27, 2004, pp. 591–594.

31. Морозов В.В., Шек В.М., Морозов Ю.П., Лодой Д. Совершенствование интеллектуальных методов управления процессами обогащения на основе визиометрического анализа сортности руды. // Горные науки и технологии. – 2016. - №2. – С. 31-42. DOI:10.17073/2500-0632-2016-2-31-42

32. Шапар А.Г. Проблеми сталого розвитку і забезпеченість природними ресурсами. // Зб. наукових праць “Екологія і природокористування”. - Вип. 3. - Дніпропетровськ, 2001. - С. 7-23.

33. Шапарь А.Г. Формирование и разработка техногенных месторождений железных и марганцевых руд. / Шапарь А.Г., Вилкул А.Ю., Якубенко Л.В. / – Днепропетровск: Монолит, 2012. – 140 с.

34. Hagelüken, C., Lee-Shin, J.u., Carpenter, A., and Heron, C. 2016. The Eu circular economy and its relevance to metal recycling. Recycling, vol. 1. pp. 242-253.

35. Jursová S. Metallurgical waste and possibilities of its processing. // Metal. – 2010. - P. 1-6. – Режим доступу: http://metal2012.tanger.cz/files/proceedings/metal_10/lists/papers/164.pdf

36. Rodgers K, McLellan I, Cuthbert S, Masaguer Torres V, Hursthouse A. The Potential of Remedial Techniques for Hazard Reduction of Steel Process by Products: Impact on Steel Processing, Waste Management, the Environment and Risk to Human Health. Int J Environ Res Public Health. 2019;16(12):2093. Published 2019 Jun 13. DOI:10.3390/ijerph16122093. https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6616418/

37. World Steel Association Steel World Crude Steel Production: Press Release. [(accessed on 20 February 2019)]. - Режим доступу: https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:b4df255e-59e3-47e3-8f74-d2e36caf94ca/2017+World+Crude+Steel+Production+Press+Release_vfinal.pdf.

38. DSTGI . Management of Steel Plant Solid Wastes. Government of India, Technology Information, Forecasting and Assessment Council; New Delhi, India: 2003. [Google Scholar]

39. Lebre, E. and Corder, G. 2015. Integrating industrial ecology thinking into the management of mining waste. Resources, vol. 4. pp. 765-786.

40. T. Lis, K. Nowacki, M. Żelichowska, H. Kania. Innovation in metallurgical waste management. Metalurgija 54 (2015) 1, 283-285. - Режим доступу: https://core.ac.uk/download/pdf/25564952.pdf

41. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council 22.11.2008, p.3.

42. Leonard Richard P. “Hazardous Solid Waste from Metallurgical Industries.” Environmental Health Perspectives, vol. 27, 1978, pp. 251–260. JSTOR, - Режим доступу: www.jstor.org/stable/3428886.

43. Rao S R, Amaratunga L M, Richards G G, Kondos P D. Waste processing and recycling in mineral and metallurgical industries III. Conference Proceedings. Canada: N. p., 1998. - Режим доступу: https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/317144

44. E. Matinde, G.S. Simate, S. Ndlovu. Mining and metallurgical wastes: a review of recycling and re-use practices. // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. J. S. Afr. Inst. Min. Metall. vol.118 n.8 Johannesburg Aug. 2018. - Режим доступу: http://dx.doi.org/10.17159/2411-9717/2018/v118n8a5

45. Lottermoser B.G. 2011. Recycling, reuse and rehabilitation of mine wastes. Elements, vol. 7. pp. 405-410.

46. World Steel Association. 2015. Steel in the circular economy: A life cycle perspective. - Режим доступу: https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:00892d89-551e-42d9-ae68-abdbd3b507a1/Steel+in+the+circular+economy+-+A+life+cycle+perspective.pdf.

47. Flanagan C., Grail B.M., Johnson D.B. 2017. New approaches for extracting and recovering metals from mine tailings. Minerals Engineering, vol. 106. pp. 71-78.

48. Металургія марганцю України. Б.Ф. Величко, В.О. Гаврилов, М.І. Гасик та інш.; Під загальною та наук. Ред. акад. НАН України М.І. Гасика. - К.: Техніка, 1996. - 472 с.

49. https://www.marketing-services.ru/imgs/goods/760/rynok_ferromarganca.pdf

50. Никопольский марганцеворудный бассейн. - М.: Недра, 1964. - 535 с.

51. Марганцеві руди України. Колективна монографія. Відділення морської геології та осадового рудоутворення ЦНПМ НАН України. - Київ: Наукова думка. - 172 с.

52. https://www.world-mining-data.info/wmd/downloads/PDF/WMD2020.pdf

53. С.П. Шуваев, Ю.И. Коркодола, Л.Л. Куцевол, М.И. Гасик, А.В. Жаданос. Комплексный анализ влияния производственной деятельности ПАО «ОГОК» на окружающую среду и разработка мероприятий по обеспечению экологической безопасности и устойчивого развития предприятия. Часть 2. Оценка эффективности мероприятий по сокращению объма пылегазовых выбросов при производстве марганцевого агломерата на Богдановской обогатительной фабрике // Экология и промышленность. 2017. - № 2. - С. 12-18.

54. Resource saving in manganese ferroalloy production using low-grade manganese ore concentrates / Proydak Yu.S., **Mianovskaya Ya.V**. // Energy efficiency and environmental friendliness are the future of the global Ferroalloy industry: Proceedings of the Fourteenth International Ferroalloys Congress INFACON XIV. May 31–June 4, 2015, Kiev, Ukraine. – P. 27-31.

55. Ю.С.Пройдак, **Я.В.Мяновская**, В.Ю.Камкин, А.В.Бабенко. Комплексный подход к использованию мелкозернистого марганцевого концентрата в процессах производства марганцевых сплавов. Politechnika częstochowska. Wydział inżynierii produkcji i technologii materiaływ. Inżynieria procesyw produkcji. Wybrane aspekty. Praca zbiorowa. Redakcja naukova Artur Hutny, Marek Warzecha. Seria: Monografie. № 65. Częstochowa 2016, pp. 60-65.

56. Рециклінг вторинних матеріалів видобутку та виробництва марганцевих феросплавів. **Мяновська Я.В.,** Пройдак Ю.С., Камкіна Л.В., Анкудінов Р.В. «Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування». Матеріали Четвертої міжнародної науково-практичної конференції: у 2 т. 6-10 листопада 2017 р., м. Трускавець. - К.: ДКЗ, 2017. - Т.2. - С. 307-313.

57. Survey of 11 th International Symposium of Croatian Metallurgical Society (CMS). SHMD 2014 «Materials and Metallurgy». Šibenik, 22–26 June

2014. **Y.V.Stovba (Mianovskaya Ya.V.),** L.V.Kamkina, R.V.Ankudinov, N.A.Kolbin. Theoretical evaluationof the behavior of manganese oxides in reductive thermal processing of manganese ore dressing products. P.50. http://public.carnet.hr/metalurg

58. https://geodictionary.com.ua/node/3139

59. https://metallurgy.zp.ua/margantsevye-rudy-i-svojstva-margantsa

60. Яковлев П.Д. Промышленные типы рудных месторождений. Лабораторный практикум: Учеб. пособие для вузов. - М.: Недра, 1990. -172 с.

61. Терещенко В. В. Формирование и дальнейшая разработка техногенных месторождений полезных ископаемых в современных условиях добычи железорудного сырья. / В.В. Терещенко, Д.В. Швец // Гірничий вісник. - 2012. - Вип. 95 (1). - С. 20–25.
Режим доступу: http://ds.knu.edu.ua/jspui/handle/123456789/1064

62. Большаков В.И. Отходы горно-обогатительных комбинатов и их использование в строительстве. / В.И. Большаков, С.В. Бондаренко. – Днепропетровск, 1999. – 96 с.

63. Бондаренко С.В. Комплексное использование минерально-сырьевых ресурсов горно-обогатительных комбинатов Украины. // С.В. Бондаренко, В.В. Моисеенко, Г.Н.Бондаренко // Вопросы химии и химической технологи. - 2003. - Вып.№5. - С. 29-32.

64. Евтехов В.Д. Техногенные месторождения: от использования имеющихся – к созданию более совершенных. // В.Д. Евтехов // Геолого-мінералогічний вісник. – 2003. – № 1. - С. 19-26.

65. Долгова Т.І. До вирішення проблеми переробки лежалих хвостів хвостосховищ Кривбасу // Т.І. Долгова, Н.А. Сметана // Науковий вісник НГУ. - № 7-8. - 2010. - С. 92-96.

66. Євтехов В.Д. Розробка технології збагачення залізовміщуючих відходів Валявкінського техногенного родовища // В.Д. Євтехов, К.В. Ніколаєнко, В.В. Філенко, І.О. Білеко // Вісник КТУ, Технічні науки. - № 25. - 2010. - С. 272-275.

67. Бондаренко Г.Н. Использование отходов горно-обогатительных комбинатов Кривбасса для получения железорудных концентратов и строительных материалов // Г.Н. Бондаренко, Т.Н. Галич, Л.П. Скородумова // Комплексное использование руд черных металлов. Тематический отраслевой сборник. - 1975. - С. 80-83.

68. Євтєхов В.Д. Техногенні поклади Кривбасу як комплексна мінеральна сировина / В.Д. Євтєхов, І.А. Федорова // Матеріали другої науково-практичної конференції «Техногенно-екологічна безпека регіонів як умова сталого розвитку України». - Львів: Товариство “Знання”, 2002. - С. 29-30.

69. Исследования и практическое использование проектов комплексной переработки отходов металлургии и других сопряженных отраслей. / С.П. Мочалов, Л.П. Мышляев, А.Ю. Столбоушкин, С.И. Павленко // Второй международный конгресс «Цветные металлы – 2010». 2–4 сентября, Россия, г. Красноярск. - С. 769– 770. – Режим доступу: https://docplayer.ru/39598477-Recikling-vtorichnyh-resursov-metallurgicheskoy-i-elektrometallurgicheskoy-promyshlennosti-tehnologicheskiy-ekologicheskiy-i-ekonomicheskiy-aspekty.html

70. Евтехов Е.В. Влияние условий складирования хвостов на качество техногенных железных руд Криворожского басейна. / Е.В. Евтехов // Геолого-мінералог. Вісник КТУ. - 2004. - №1(11). - С. 31-39.

71. Барышников В.Г. Вторичные материальные ресурсы черной металлургии. Т. 2. Шлаки, шламы, отходы обогащения железных и марганцевых руд, отходы коксохимической промышленности, железный купорос. / В.Г. Барышников, А.М. Горелов, Г.И. Папков и др./ - Москва: Экономика, 1986. - 344 с.

72. Куделя А.Д. Комплексное использование минеральных ресурсов железорудных горно-обогатительных комбинатов УССР. - Киев: Наук. думка, 1984. - 496 с.

73. Ponomar, V.P., Dudchenko, N.O., Brik, A.B. (2017c). Thermal stability of micro- and nanoscale magnetite by thermomagnetic analysis data. In

Proceedings of the 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties, NAP 2017 (p.02MFPM03-1-02MFPM03-4). - Режим доступу: https://doi.org/10.1109/NAP.2017.8190407

74. Пономар В.П., Дудченко Н.О., Брик О.Б. Термомагнітні властивості гематиту та магнетиту залізистих кварцитів Криворізького басейну. // X Міжнародна науково-практична конференція «Проблеми теоретичної і прикладної мінералогії. геології. металогенії гірничодобувних регіонів». - Кривий Ріг, Україна, 2016. – С. 129–135.

75. Utilization of Iron-Containing Waste from Magnetic Concentration of Kursk Magnetic Anomaly's Oxidized Ferruginous Quartzites. / I.S. Bersenev, I.S. Vochmyakova, I.G. Bormotova, R.I. Ismagilov, M.N. Naftal, Yu.G. Yaroshenko // Technogen Conference Proceedings: International Conference with Elements of School for Young Scientists on Recycling and Utilization of Technogenic Formations (Ekaterinburg, Russia, 5–8 June 2017). – Dubai: Knowledge E, 2017. pp. 44-51. DOI: 10.18502/kms.v2i2.945. ISSN: 2519-1438.

76. Commission implementing decision establishing the best available techniques (BAT) conclusions under Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council on industrial emissions for iron and steel production. – Режим доступу: https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:070:0063:0098:EN:PDF

77. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Draft reference Document on Best Available Techniques for the Production of Iron and Steel. European Commision. Draft February 2010. https://ec.europa.eu/jrc/en/publication/reference-reports/best-available-techniques-bat-reference-documentforiron-and-steel-productionindustrial-emissions

78. http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/pages/FActivities.htm.

79. http://eur-lex.europa.eu

80. http://ec.europa.eu/environment/waste

81. http://www.jrc.es/pub

82. Евтехов В.Д., Паранько И.С., Евтехов Е.В. Альтернативная минерально-сырьевая база Криворожского железорудного бассейна. - Кривой Рог: Криворожский технический университет, 1999. - 70 с.

83. Федоров И.С., Захаров М.Н. Складирование отходов рудообогащения. - Москва: Недра,1985. - 228 с.

84. Евдокимов П.Д. Проектирование и эксплуатация хвостовых хозяйств обогатительных фабрик. - Москва: Госгортехиздат, 1960. - 420 с.

85. Одинцов Б.Н. Вторичные продукты горнообогатительных комбинатов Кривбасса - ценное строительное сырье. // Разведка и охрана недр, 1976. - №3. - С. 27-31.

86. Технологическая минералогия железных руд. / Пирогов Б.И., Поротов Г.С., Холошин И.В., Тарасенко В.Н. - Ленинград: Наука, 1988. - 302 с.

87. Самоткал Э.В., Заболотний С.А., Величко Ю.В. и др. Сухая магнитная сепарация некондиционных гематит-мартитовых руд – путь к увеличению производства товарной продукции на шахтах Криворожского бассейна / V Конгресс обогатителей стран СНГ. Сборник материалов. Московский институт стали и сплавов. 23-25 марта 2005 г. Москва, 2005. – Т. III. – С. 211-213.

88. Волошин В.М. Опыт повторного обогащения отходов дробильно-сортировочных фабрик Криворожского бассейна / В.М. Волошин, В.Ю. Зубкевич, В.Д. Евтехов // V Конгресс обогатителей стран СНГ. Сборник материалов. Московский институт стали и сплавов. 23-25 марта 2005 г. // Москва, 2005. – Т. III. – С. 46-48.

89. Евтехов В.Д. Минералого-технологическое обоснование повторной переработки тонкозернистых отходов обогащения гематитовых руд Криворожского бассейна / В.Д. Евтехов, С.Э. Кирносов, Т.В. Беспоясko // Геолого-мінералогічний вісник. – 2006. – № 1 (15). - С. 61-65.

90. Евтехов В.Д. Минералогические особенности и обогатимость лежалых хвостов Ингулецкого горнообогатительного комбината / В.Д.

Евтехов, Е.Ю. Грицай, И.С. Паранько, Л.Н. Ковальчук, Е.В. Евтехов, В.Б. Матыс // Геолого-мінералогічний вісник. – 2004. – № 2. - С. 74-77.

91. Филиппов Л.О. Новая технология производства гематитового концентратаиз текущих отходов переработки железистых кварцитов / Л.О. Филиппов, И.В. Филиппова, В.В. Северов // Металлург. – 2010. - №5. – С. 31-33.

92. Перескока В.В., Камкина Л.В., Анкудинов Р.В., **Стовба Я.В.,** Колбин Н.А. Распределение компонентов системы «металл-шлак-газ» при получении низкокремнистого ферросилиция. // Системные технологии. - № 2(85). - 2013. - С. 106-114.

93. **Мяновська Я.В.,** Камкіна Л.В., Іващенко В.П., Анкудінов Р.В., Безшкуренко О.Г., Дворковий О.І. Дослідження впливу електрохімічної дії на відновлення гематиту у складі окислених залізистих кварцитів. // Теорія і практика металургії. - № 1 (118). - 2019. - С. 71-76.

94. Reducing of CO_2 emissions in blast furnace processthrough decreasing of coke consumption andutilization of waste due to their mutual effortstowards production of self-reducing pellets. / Nataliia Vaniukova, Dmitrij Kovalyov, Anton Vaniukov, Alexander Vyskrebenets, **Yana Mianovska** // Journals By EM International. Pollution Research (ISSN:0257-8050). - Vol 37. - Issue 3. – 2018. - P. 801-806.
http://www.envirobiotechjournals.com/article_abstract.php?aid=8953&iid=259&jid=4

Матеріали розділу опубліковані: [20], [54], [55], [56], [57], [92], [93], [94]

РОЗДІЛ 2

ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРОБКА РАЦІОНАЛЬНИХ ПАРАМЕТРІВ ПІДГОТОВКИ ДО СПІКАННЯ ОКИСНО-ЗЕРНИСТОГО МАРГАНЦЕВОГО КОНЦЕНТРАТУ 2 СОРТУ ФРАКЦІЇ 0-1 мм

2.1 Визначення мінералогічних, фізичних та хімічних властивостей марганцевої руди та концентрату 2 сорту фракції 0-1мм

Відмінною особливістю марганцевих руд вітчизняних родовищ є відносно невисокий вміст марганцю і підвищена концентрація фосфору і кремнезему (табл. 2.1, 2.2), що не дозволяє на відміну від деяких зарубіжних родовищ, використовувати сировину без попереднього збагачення. Сира марганцева руда, яка видобута з надр, має високий вміст порожньої породи, компоненти якої представлені нерудними мінералами - кварц, каолінова глина. Марганцева руда піддається збагаченню із застосуванням різних методів: гравітаційного, магнітного, флотаційного в різному їх поєднанні [1]. Всі методи збагачення засновані на різних механічних, фізичних і фізико-механічних властивостях мінералів руди. Вибір їх для кожного конкретного випадку визначається ефективністю і економічною доцільністю. При збагаченні марганцевих руд неминуче утворюються хвости мокрої магнітної сепарації, відходи флотації.

Для марганцевих руд характерний ряд особливостей складу і будови, що впливають на їх якість і поведінку в шарі матеріалу, що спікається, куди вони входять в якості одного з компонентів вихідної шихти. Це пов'язано зі складним полімінеральним складом руд, присутністю в них мінералів як безперервних, так і дискретних ізоморфних рядів, нерідко високою дисперсністю рудних мінералів і різними формами присутності в руді шкідливих домішок, насамперед фосфору [2-4]. Змінення хімічного,

мінералогічного та гранулометричного складу марганцевих концентратів приводить до зниження якості агломерату. У зв'язку з цим для успішного проведення процесу агломерації важливою є інформація про мінералогічний склад вихідних концентратів та техногенних продуктів збагачення. Отримані результати по вивченню мінералогічних властивостей фракцій зернистого марганцевого шламу Покровського ГЗК дозволять з більшою ймовірністю прогнозувати очікувані показники якості агломерату. Детальна інформація про мінеральні форми існування марганцю в марганцевих рудах Нікопольського родовища приведена в ряді монографій [1-4].

2.1.1 Мінеральні форми існування марганцю в марганцевих рудах Нікопольського родовища

Оксид марганцю має тверді кубічні або гексагональні кристали сіро-зеленого кольору, нерозчинні у воді, які легко окислюється на повітрі з утворенням тонкої оболонки MnO_2. Відновлюється до марганцю при нагріванні з воднем або активними металами. В природі зустрічається у вигляді мінералу манганозіту, щільність якого складає 5,18 г/см³, температура плавлення 1569°С, температура кипіння 3127°С, містить 59% марганцю. Монооксид марганцю утворюється при розкладанні солей двохвалентного марганцю (карбонату та інших) при температурі близько 300°С в інертній атмосфері, а з MnO_2 його отримують через часткове відновлення при температурах 700-900°С воднем або чадним газом.

Піролюзит MnO_2 - безводний оксид марганцю (IV), який містить 63,2% марганцю. Утворені цим мінералом руди називаються піролюзитовими, які є найбільш поширеними. У чистому вигляді піролюзит не зустрічається і завжди супроводжується кремнеземом, гідроксидами заліза і ін.

Псиломелан - $nMnO \cdot MnO_2 \cdot mH_2O$ містить 45-60% марганцю, частина MnO може заміщатися CaO, BaO і ін. оксидами. Утворені цим мінералом руди називаються псиломелановими, які за поширеністю в природі йдуть за

піролюзитовими. Брауніт Mn_2O_3 - оксид марганцю (III), містить 69,6% марганцю. Браунітові руди поширені набагато менше. Гаусманіт Mn_3O_4 - суміш оксидів марганцю (II) і марганцю (IV), містить 72,1% марганцю. Родохрозит $MnCO_3$ - карбонат марганцю, що містить 47,8% Mn. Карбонатні або родохрозитові руди досить поширені, іноді зустрічаються в суміші з піролюзитовими і псиломелановими.

Порожня порода марганцевих руд за складом аналогічна порожній породі залізних руд, в її склад входять SiO_2, Al_2O_3, CaO і MgO, що утворюють складні мінерали. Головними компонентами є кремнезем і значно меншою мірою - глинозем. Шкідливі домішки марганцевих руд - фосфор і сірка. Сірка в цих рудах знаходиться в дуже невеликих кількостях (0,07-0,3%), тому головною шкідливою домішкою є фосфор, вміст якого досягає 0,5%. Особливо небезпечний фосфор в рудах, призначених для виплавки феросплавів [1, 5-8]. При виплавці багатих марганцем феросплавів небажаною домішкою може бути залізо. Таким чином, до марганцевих руд пред'являються такі вимоги: високий вміст марганцю, який в залежності від сорту руди має становити 20-47%; низький вміст фосфору, який зазвичай не повинен перевищувати 0,15-0,20%; низький вміст кремнезему в порожній породі. Усереднений хімічний склад марганцевих концентратів представлений в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1. Хімічний склад марганцевих концентратів Нікопольського родовища

Назва і сорт концентрату	Вміст,% мас.												
	Mn	MnO_2	MnO	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	P	Na_2O	K_2O	Основність	в.п.п.
Оксидний 1 сорт	44,0	48,3	17,4	13,7	3,2	1,3	1,5	1,9	0,19	0,4	1,0	0,33	14,2
Оксидний 1Б сорт	42,0	46,0	16,7	15,4	3,3	1,4	1,7	2,2	0,19	0,4	1,2	0,3	14,5
Оксидний 2 сорт	36,8	38,5	16,2	20,7	3,9	1,8	1,7	2,6	0,19	0,4	1,5	0,27	15,2
Концентрат оксидний 2 сорт фр. 0-1мм	33	35,6	17,1	22,4	3,2	1,8	1,9	2,5	0,15	0,4	0,67	0,22	15,1
Карбонат-ний 1 сорт	31,0	19,3	24,3	19,2	9,3	1,5	2,5	2,5	0,18	0,9	0,9	0,46	22,5

Таблиця 2.2. Гранулометричний аналіз проби дрібнозернистого концентрату фракції 0-1 мм

Клас крупності, мм	-0,063	+0,063	+0,4	+1
γ, %	1,9	67,1	26,7	3,9

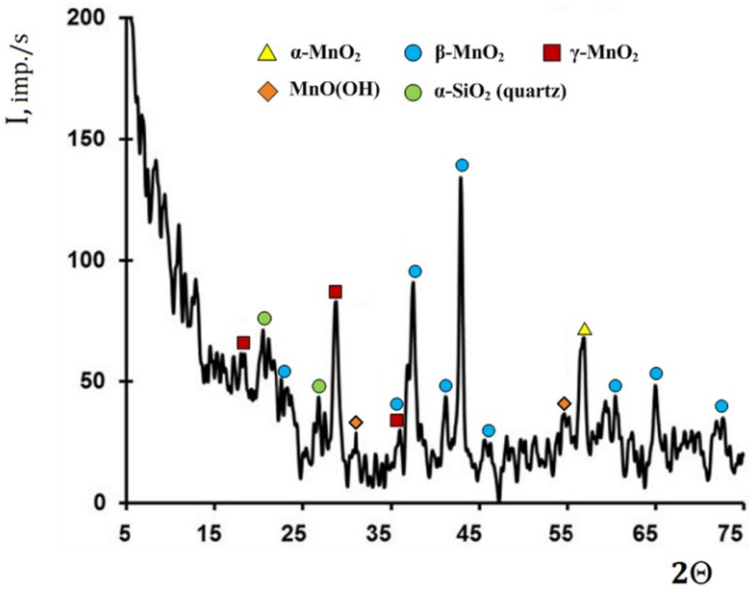
Основна частина дослідженого окисно-зернистого концентрату 2-го сорту представлена дрібною фракцією +0,063 мм.

2.1.2 Рентгеноструктурний аналіз структури марганцевих концентратів

Для дослідження структури марганцевих концентратів застосовано рентгенівський структурний аналіз, який являє собою метод по розподілу в просторі інтенсивності розсіювання рентгенівського випромінювання на аналізованому об'єкті. Встановлення мінерального складу концентратів марганцю за результатами рентгенівських дифрактограм має складність, оскільки марганцеві мінерали Покровського, як і інших, родовищ марганцевої руди Нікопольського марганцеворудного басейну [1-4], представлені різними мінералами марганцю. Хімічний аналіз зразків дослідних концентратів приведено в табл. 2.1. Мінеральний склад марганцевих концентратів досліджували рентгеноструктурним методом на дифрактометрі ДРОН-2 в монохроматичному Cu-випромінюванні. Міжплощинні відстані при відповідних їм значеннях інтенсивності відображення рентгенівських променів від досліджуваних зразків концентратів визначали методом порівняння отриманих даних з відповідними табличними даними, наведеними в довідниках по рентгеноструктурному аналізу речовин. Вихідними об’єктами для дослідження були три зразка марганцевих оксидних концентратів, по одному зразку карбонатного концентрату 1 сорту і дрібнодисперсного концентрату 2 сорту.

Марганцеві концентрати отримані за схемою гравітаційно-магнітного збагачення сирої марганцевої оксидної та карбонатної руди. Марганцеві

оксидні концентрати відрізняються вмістом марганцю і кремнію. Карбонатний концентрат має високий вміст карбонатів $CaCO_3$, $(Mn,Ca)CO_3$, що є характерним для карбонатних марганцевих руд та високі втрати при прожарюванні (в.п.п). Результати визначення структурних складових оксидного концентрату 1 сорту представлено на рис. 2.1.

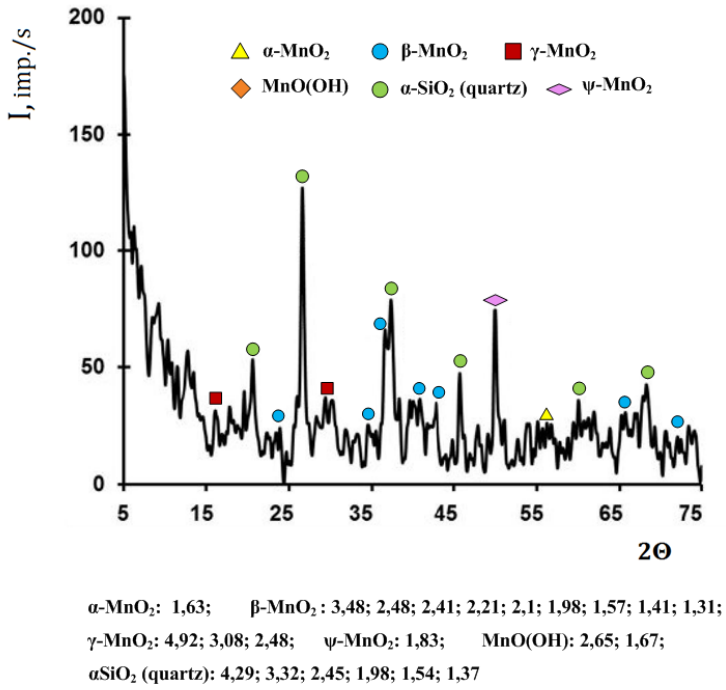


γ-MnO_2: 4,92; 3,08; 2,48; αSiO_2 (quartz): 4,29; 3,32;
β-MnO_2 : 3,48; 2,48; 2,41; 2,21; 2,1; 1,98; 1,57; 1,41; 1,31;
α-MnO_2: 1,63; MnO(OH): 2,65; 1,67

Рисунок 2.1. Рентгенівська дифрактограма марганцевого оксидного концентрату 1 сорту

Аналіз відповідності максимальної інтенсивності відображення рентгенівських променів від досліджуваного зразку та значень міжплощинних відстаней визначали методом порівняння отриманих даних з відповідними табличними даними, наведеними в довідниках по рентгеноструктурному аналізу речовин. Значення чисел, які характеризують міжплощинні відстані кристалічних ґраток відповідних рудних мінералів марганцю наведені у підпису під рисунком. Приведені на рисунку 2.1 дані свідчать, що основними мінералами марганцю у концентраті зразка оксидного концентрату 1 сорту є: α-, β-, γ- MnO_2. Найбільш представницьким

є мінерал β-MnO_2, який відповідає мінералу піролюзиту. У меншій кількості при кількісній оцінці, міститься поліморфна модифікація γ-MnO_2. Оскільки дослідження проводили для полімінерального агрегату, то кожний мінеральний вид із складу проби представлений на рентгенограмі декількома характерними для нього відображеннями.

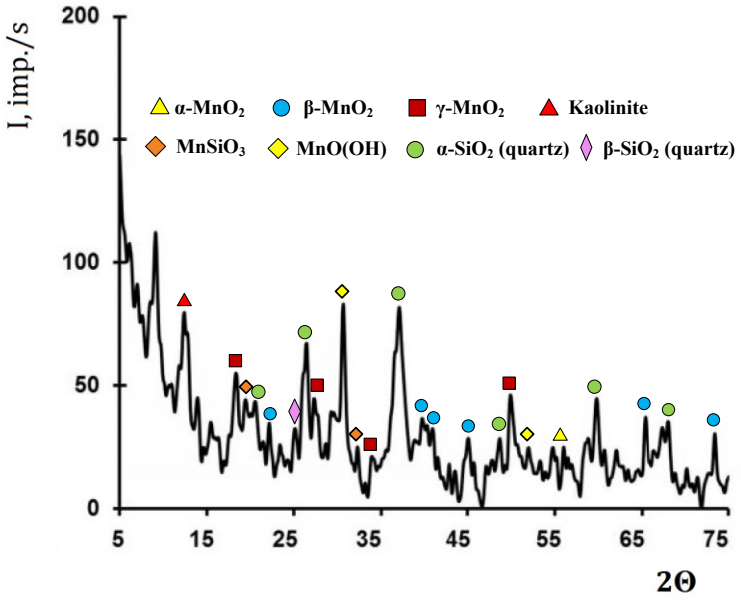


α-MnO_2: 1,63; β-MnO_2 : 3,48; 2,48; 2,41; 2,21; 2,1; 1,98; 1,57; 1,41; 1,31;
γ-MnO_2: 4,92; 3,08; 2,48; ψ-MnO_2: 1,83; MnO(OH): 2,65; 1,67;
αSiO_2 (quartz): 4,29; 3,32; 2,45; 1,98; 1,54; 1,37

Рисунок 2.2. Рентгенівська дифрактограма марганцевого оксидного концентрату 1 сорту

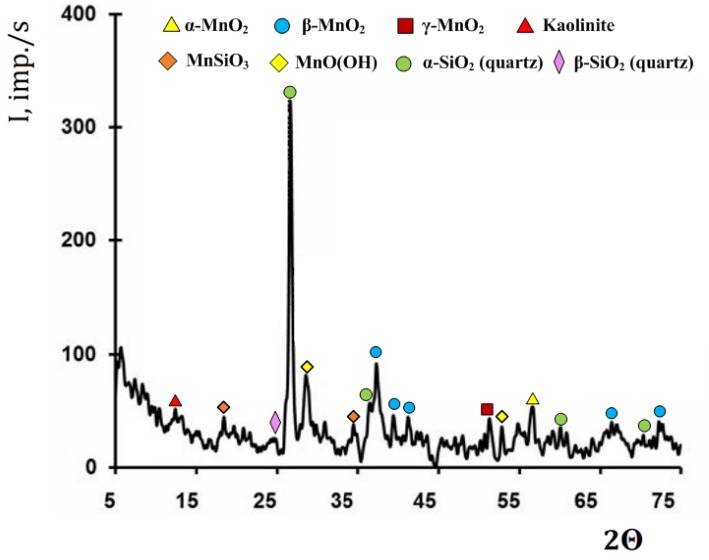
Дифрактограма зразку оксидного концентрату 1 сорту практично повторює мінеральний склад марганцевого оксидного концентрату 1 сорту, але встановлено присутність α- і β-кварцу.

Марганцеві мінеральні фази концентрату окисно-зернистого фракції 0-1мм характеризуються суттєво меншою інтенсивністю рентгенівського випромінювання для марганцевих мінералів α-, β-, γ- MnO_2. Ідентифіковано наявність випромінювання MnO(OH) та металосилікатa $MnSiO_3$ і мінерала породи коалініту $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, що є характерним для оксидної руди. Виділяється пік для α-кварцу, а манганіту і піролюзиту значно менше.



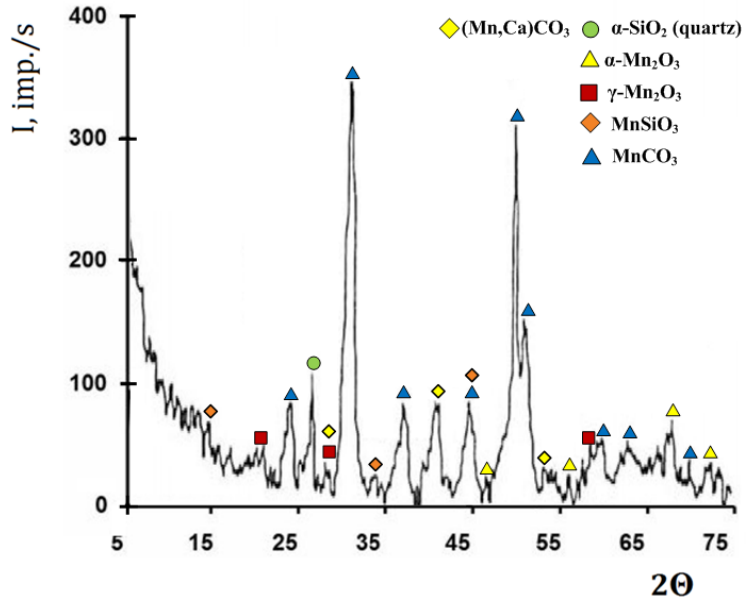
α-MnO_2: 1,63; β-MnO_2 : 3,48; 2,41; 2,21; 2,1; 1,41; 1,31; Kaolinite: 7,08; γ-MnO_2: 4,92; 3,08; 2,48; 1,83; $MnSiO_3$: 4,82; 2,62; MnO(OH): 2,65; 1,67; αSiO_2 (quartz): 4,29; 3,32; 2,45; 1,98; 1,54; 1,37; β-SiO_2 (quartz): 3,41

Рисунок 2.3. Рентгенівська дифрактограма марганцевого оксидного концентрату 2-го сорту



α-MnO_2: 1,63; β-MnO_2 : 3,48; 2,41; 2,21; 2,1; 1,41; 1,31; γ-MnO_2: 1,83; Kaolinite: 7,08; $MnSiO_3$: 4,82; 2,62; MnO(OH): 2,65; 1,67; αSiO_2 (quartz): 3,32; 2,45; 1,54; 1,37; β-SiO_2 (quartz): 3,41

Рисунок 2.4. Рентгенівська дифрактограма окисно-зернистого марганцевого концентрату 2 сорту фракції 0-1 мм



α-Mn_2O_3: 1,98; 1,61; 1,41; 1,31; γ-Mn_2O_3: 4,92; 3,08; 1,57; $MnSiO_3$: 6,51; 2,63; 2,01; $(Mn,Ca)CO_3$: 3,08; 2,28; 1,62; $MnCO_3$: 3,69; 2,86; 2,41; 2,01; 1,81; 1,77; 1,54; 1,47; 1,38; αSiO_2 (quartz): 3,3

Рисунок 2.5. Рентгенівська дифрактограма карбонатного марганцевого концентрату 1 сорту

Мінеральний склад даного концентрату має найбільш високу інтенсивність рентгенівського випромінювання для мінералу родохрозиту $MnCO_3$. Досить близькі інтенсивності випромінювання родоніту $MnSiO_3$, карбонату кальцит-родохрозіту $(Mn,Ca)CO_3$, та значно меншій інтенсивності для поліморфних модифікацій оксидних мінералів марганцю α-Mn_2O_3 (курнакіт) і β-Mn_2O_3 (біксбіїт), а також α-SiO_2.

Одержані дані рентгеноструктурного аналізу мінерального складу і кристалічної структури марганцевих оксидних концентратів, що виробляються на АТ ПГЗК за гравітаційно-магнітною схемою, оксидно-зернистого концентрату фракції 0-1 мм та карбонатного концентрату, мають схожі різновидності марганцевих мінералів і порожньої породи. У складі карбонатного концентрату висока наявність родохрозиту $MnCO_3$ та манганіту типу $(Mn,Ca)CO_3$. Для окисно-зернистого концентрату фракції 0-1 мм встановлено суттєво меншу інтенсивність рентгенівського випромінювання для марганцевих мінералів α-, β-, γ- MnO_2. Ідентифіковано

наявність випромінювання MnO(OH) та метасиліката $MnSiO_3$ і мінерала породи коалініту $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Результати змістовного дослідження мінерального складу і параметрів кристалічних решіток проведено в роботах [9, 10]. Із представлених даних автори відзначають багатоскладність марганцевого концентрату 1-го сорту. Окрім α-вернадиту є також мінерал MnO_2-t, який за довідковими літературними джерелами можна прийняти як одну із п'яти модифікацій піролюзиту. Мінерал $Mn_6O_{12}(H_2O)_3$ у більш повній інформації може бути представлений формулою $(Mn^{2+}$,Ca, Mg, Na, K)$Mn_3^{4+}O_7 \cdot 2H_2O$. Карбонатний концентрат представлений практично сполукою $(Ca,Mn)CO_3$ з частковою заміною атомів кальцію атомами марганцю.

Таблиця 2.3. Результати рентгеноструктурного дослідження мінерального складу і параметрів кристалічних решіток марганцевих оксидного, карбонатного концентратів і агломерату [9]

Мінерал	Масова частка, %	Параметри кристалічних ґраток			
		a	b	c	β-кут
Марганцевий оксидний концентрат 1-го сорту					
$MnO_2(H_2O)$, α-вернадит	30,89	9,8718	-	2,8505	-
MnO_2-t	14,54	4,4122	-	2,8674	-
SiO_2-кварц	12,57	4,9130	-	5,4040	-
$Mn_6O_{12}(H_2O)_3$-тодорокіт	23,11	9,8514	2,8347	9,4897	94,517
$(Ca, Mn)CO_3$	18,18	4,9819	-	17,046	-
Марганцевий карбонатний концентрат					
$(Ca, Mn)CO_3$	94,13	4,8000	-	5,3982	-
SiO_2-кварц	5,87	4,9085	-	5,3482	-
Марганцевий агломерат					
MnO(OH)	8,31	5,2993	5,2743	5,2970	114,55
$Ca(OH)_2$	2,67	3,5840	-	4,9110	-
$FeMn(SiO_4)$	56,81	4,8917	10,7158	6,2528	-
Mn_3O_4	9,22	8,2652	-	-	-
SiO_2-кварц	23,00	4,9115	-	5,4241	-

Проведені авторами дослідження з використанням дифрактометра Ultima IV розширюють уявлення про структурні характеристики марганцевих

концентратів та одержати інформацію про кількісний мінеральний склад концентратів і агломерату, а такому конкретні значення параметрів кристалічних решіток оксидних, карбонатних і силікатних складових.

2.2 Експериментальне визначення теплових ефектів реакцій і фазових переходів при нагріванні марганцевих концентратів

Для оцінки величин ендотермічних і екзотермічних ефектів в залежності від температури при тепловій обробці марганцевих концентратів застосовано диференціальний термічний аналіз (ДТА). Дослідження проводили на дериватографі DERIVATOGRAPH-Q-1500 D системи F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey впри нагріванні зразків концентратів в інтервалі температур 20-1000°С. В якості еталона використано порошок глинозему кристалічної структури α-Al_2O_3 (α-корунд), який попередньо прожарили до 1500^{o}С. В якості еталону при визначенні теплових ефектів реакцій і фазових переходів при нагріванні марганцевих концентратів використовували теплоту термічної дисоціації $CaCO_3$ $\Delta H_{0обр.}$=-1206,6 кДж/моль.

Реакція термічної дисоціації $CaCO_3$ має вигляд:

$$CaCO_3 = CaO_{тв} + CO_{2газ}, \qquad (2.1)$$

$$\Delta G^0_{298} = 168245 - 143{,}79T, \text{ кДж/моль}.$$

Температура при якій досягається рівновага реакції дисоціації карбонату кальцію (ΔG^0_{298} =0) при $P_{CO_2} = 101$ кПа дорівнює 1170 К (897,0^{o}С). Ентальпія реакції термічної дисоціації ΔH_0 = 168,245 кДж/моль $CaCO_3$.

Об'єктом дослідження були представницькі зразки марганцевих оксидних концентратів, які використовуються у складі аглошихти при спіканні марганцевого агломерату. Наважки марганцевих концентратів $M_{поч.}$=1000 мг. Швидкість нагріву зразків марганцевих концентратів становила 10^{o}С/хв. В даному випадку метод ДТА застосовано для виявлення особливостей термічних ефектів при нагріванні зразків концентрату 2 сорту

фракції 0-1 мм, отриманих при збагаченні оксидної марганцевої руди. Виявлені при цьому особливості термічних ефектів, при зіставленні з термічними ефектами марганцевих мінералів дають інформацію про можливі істотні зміни природи марганцевих мінералів в залежності від фракційного складу або знаходженні в якості матеріалів техногенного походження.

В роботі [11] представлено результати дериватографічного дослідження двоокису марганцю та встановлені теплові ефекти реакцій. Температурні умови та схема перетворень свідчать про поступове перетворення $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$:

$$MnO_2(H_2O) \xrightarrow{\text{до } 380^0\,C} (MnO_2 + H_2O + \text{сліди } O_2) \xrightarrow{380\text{–}570^0\,C} (Mn_2O_3 + O_2 + H_2O) \xrightarrow{730^0\,C} (Mn_3O_4 + O_2).$$

Пізніше, в роботі [12] встановлено, що перетворення $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$ відбувається в інтервалі температур 490-559,8^{0}C, а максимальний ендоефект досягається при температурі 376,2^{0}C. Отримані дані відрізняються від попередньої роботи, що може бути пов'язано з умовами формування вихідного зразка оксиду MnO_2.

Як показали результати рентгеноструктурних досліджень, у складі концентратів є вільний кремнезем (β-кварц), який при нагріванні проходить через поліморфні перетворення при відповідних їм температур:

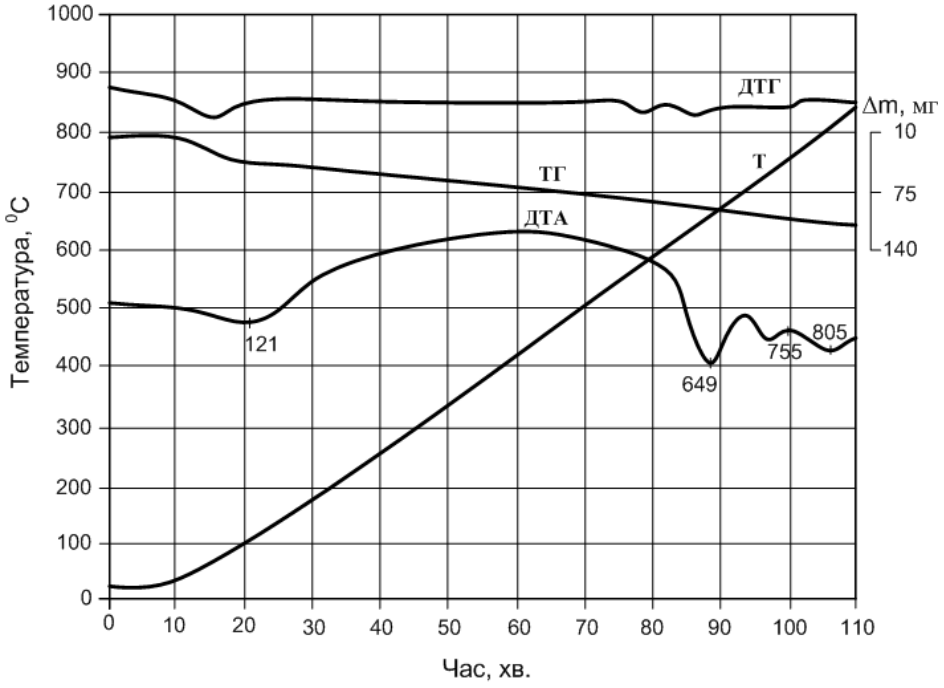
$$\beta - \text{кварц} \xrightarrow{574^0\,C} \alpha - \text{кварц} \xrightarrow{870^0\,C} \alpha - \text{тридиміт} \xrightarrow{1470^0\,C} \text{кристобаліт} \xrightarrow{1723^0\,C} \text{розплав кремнезема}.$$

Ендотермічні ефекти $-Q_п$ при поліморфних перетвореннях відповідно дорівнюють (в Дж/моль): 1047, 502, 837 і 1798.

Автори роботи [13] оксидні марганцеві руди, які містять більше 30% марганцю, в цілому відносять до оксидів MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4, Mn_7SiO_2 та $MnFe_2O_4$), карбонатні руди - $MnCO_3$ та (Mg, Mn)CO_3. В матеріалах статті розглядається застосування різних технологій при використанні різних типів руди (оксидна руда, карбонатна руда або піролюзитова руда), наведено переваги кожної технології попередньої обробки марганцевої руди та вплив кожної технології на експлуатаційні та капітальні витрати. Значна увага

приділена необхідності проведення попередньої термічної обробки руди перед плавкою, як реальної можливості зменшити споживання електроенергії та підвищити продуктивність підприємств. Особливу увагу приділено розгляду використання дрібнодисперсної руди, для якої автори пропонують тільки агломерацію зі встановленням теплових витрат на процес.

Марганцеві концентрати використовуються в якості компонента агломераційної суміші при спіканні агломерату. При нагріванні з концентратами відбуваються процеси втрати вологи, дисоціація, фазові перетворення, що супроводжується відповідними тепловими ефектами. На рис. 2.6 представлена деріватограма, в якості об'єкта деріватографічного дослідження використано зразок оксидного марганцевого концентрату 1 сорту наступного складу (% мас.): 45,3 Mn; 13,1 SiO_2; 2,2 CaO; 1,4 MgO; 2,0 Al_2O_3; 3,1 Fe_2O_3; 0,23 P; 12,2 в.п.п.



Т - крива температури; ТГ - крива зміни маси зразки; ДТА – крива диференційного термічного аналізу; ДТГ - крива швидкості зміни маси

Рисунок 2.6. Деріватограма зразка оксидного марганцевого концентрату 1 сорту: $М_{поч}$ = 1000 мг, $М_{кін}$ = 770 мг, V = 10˚С/хв.

На кривій ДТА зразку концентрату спостерігається ряд інтенсивних ендотермічних ефектів, піки яких відповідають температурам: 121°С (657 Дж); 649°С (1602 Дж); і більш слабкі ефекти при 755°С; 805°С. При 224°С спостерігається незначний екзотермічний ефект. Основна втрата ваги зразка (крива ТГ) відповідає піку при 649°С. Слід відмітити також існування ефектів, які перекриваються при температурах 700-820°С. В оксидних рудах [14] відсутні моно мінеральні рудні агрегати,. Результати рентгеноструктурного дослідження мінерального складу і параметрів кристалічних решіток марганцевих оксидного, карбонатного концентратів [15, 16] показали багатоскладність марганцевого концентрату 1-го сорту. Окрім α-вернадиту є також мінерал MnO_2-t, який за довідковими літературними джерелами автори приймають як одну із п’яти модифікацій піролюзиту. Мінерал $Mn_6O_{12}(H_2O)_3$ – тодорокіт, який може бути представлений формулою $(Mn^{2+}$,Ca, Mg, Na, K$)Mn_3{}^{4+}O_7 \cdot 2H_2O$, присутні також SiO_2-кварц та $(Ca,Mn)CO_3$. Карбонатний концентрат представлений практично сполукою $(Ca,Mn)CO_3$ з частковою заміною атомів кальцію атомами марганцю. На основі одержаної інформації [14-17], такий хід кривої ТГ пояснюється послідовними перетвореннями: значний ендотермічний ефект при 649°С пов'язаний з можливою дисоціацією $MnCO_3$ з утворенням MnO (550-650°С), наявністю ефектів, що перекриваються, від реакції окислення MnO до курнакіта Mn_2O_3 при температурах 730-800°С та дисоціацією $CaCO_3$ (815-920°С), які супроводжуються зміненням маси зразку.

На деріватограмі дрібнодисперсного концентрату 2 сорту масою 1000 мг, при нагріванні зі швидкістю 10˚С/хв. (рис. 2.7), виявлені два види перетворень при подібних за температурі і величинам термічних ендоефектів: для першого зразка: 121 ^oC, Q = -657Дж, 649^oC, Q = -1602 Дж; для другого зразка: 125 ^oC, Q = -939 Дж, 647 ^oC, Q = -933 Дж.

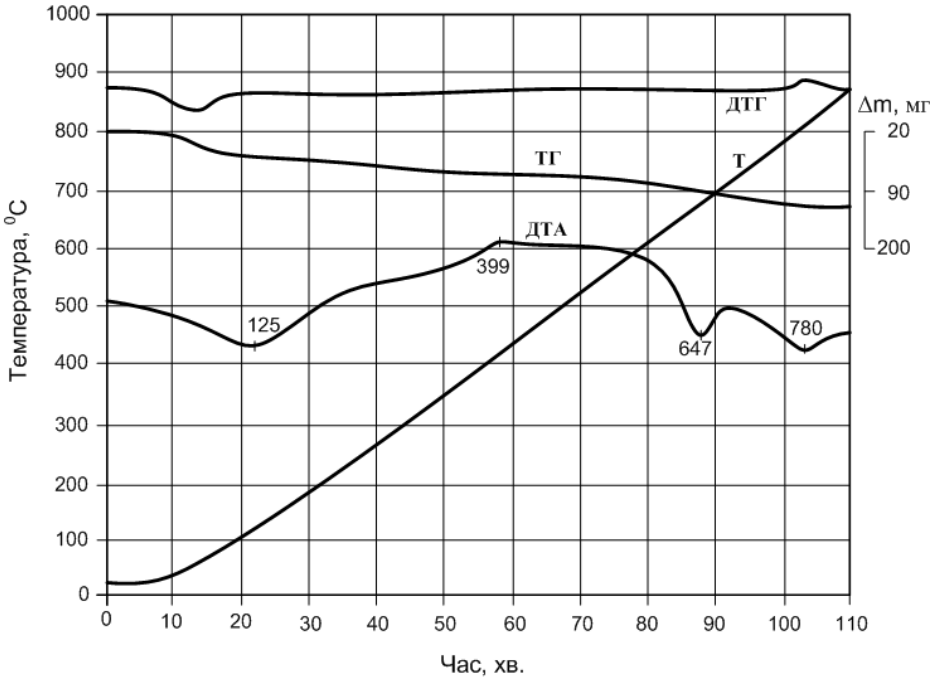


Рисунок 2.7. Деріватограма зразка окисно-зернистого концентрату 2 сорту фракції 0-1 мм: $M_{поч}$ = 1000 мг, $M_{кін}$ = 820 мг, V = 10˚С/хв.

Дослідження термічних перетворень мінералів у складі концентратів вироблених за гравітаційно-магнітною схемою збагачення сирої руди 1 і 2 сорту характеризується однотипними термічними ефектами при близьких значеннях температур. Слід відмітити, що для дрібнодисперсного оксидного концентрату 2 сорту встановлено достатньо високий вміст кварцу і низький вміст оксидів марганцю. Слід очікувати при високотемпературній обробці такого матеріалу низьких температур плавлення оксидної системи, низьку активність марганцю. В системі $MnO\text{-}SiO_2$ утворюється два з'єднання тефроїт (Mn_2SiO_4) і родоніт ($MnSiO_3$). Тефроїт стійкий до температури плавлення 1345ºС, родоніт розкладається по перитектичній реакції при 1291ºС. Тому, при використанні дрібнозернистого концентрату 0-1мм активно розвиваються процеси раннього шлакоутворення з переходом оксидів марганцю в хімічну сполуку з кремнеземом. Це призведе до зниження активності марганцю і утруднення відновлення марганцю з силікатів в порівнянні з відновленням з чистих оксидів. Крім того, раннє утворення розплаву в верхніх горизонтах печі призводить до зниження активної

потужності печі, температури в голівці коксового шару, порушення газового режиму роботи. При цьому використання звичайного концентрату 2 сорту, що має вміст SiO_2 до 19% зміщує початок шлакоутворення в область більш високих температур (на 50…100^{0}C), і відповідно, створюються набагато більш сприятливі умови для спільного відновлення марганцю і кремнію. Відома діаграма стану оксидної системи MnO-SiO_2 ілюструє зміну температур плавлення хімічних сполук при зміні вмісту кремнезему, як більш тугоплавкого компонента (рис. 2.8).

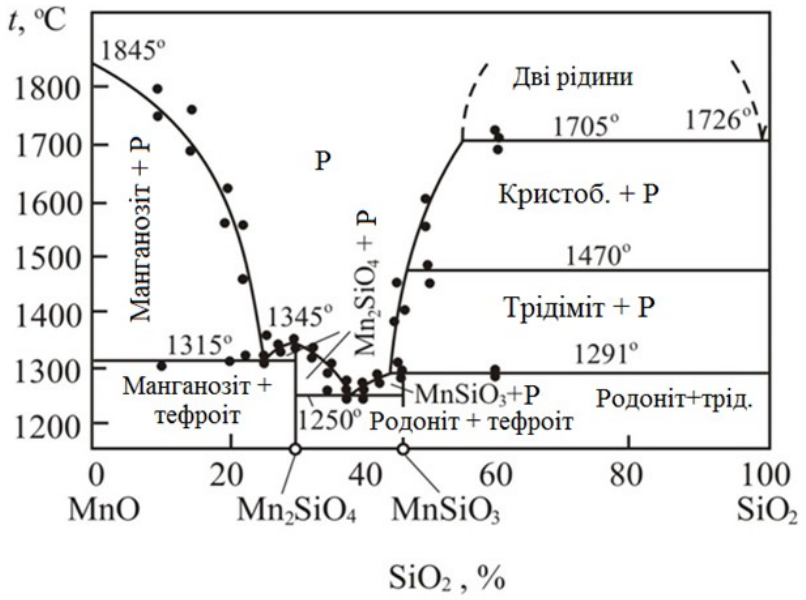


Рисунок 2.8. Діаграма стану системи MnO-SiO_2

Термодинамічний аналіз процесів загального відновлення марганцю і кремнію вуглецем з оксидних фаз і з багатокомпонентних систем на основі марганцево-силікатних розплавів показав [18], що ступінь відновлення марганцю і кремнію в основному визначається активностями компонентів шлакової і металевої фаз, що залежать від їх хімічних складів і температури. В таблиці 2.4 наведені деякі дані стосовно показників відновлення марганцю та кремнію. У зв'язку з тим, що хімічний склад феросилікомарганцю кожної марки регламентується ДСТУ 3747-97, головним фактором відновного процесу в системі шлак-метал-газова фаза є хімічний склад шлаків, який

визначає як активність компонентів (a_{MnO}, a_{SiO2}), так і температуру процесу, на що необхідно звертати увагу.

Таблиця 2.4. Показники кінетики відновлення вуглецем марганцю і кремнію з оксидних розплавів [18]

Величина	Значення	Значення при температурі, ℃			
		1400	1500	1600	1700
x_{MnO}	Мольна частка MnO шлаку	0,453	0,437	0,406	0,351
x_{SiO_2}	Мольна частка SiO_2 шлаку	0,425	0,436	0,458	0,490
K_{Mn}	Константа рівноваги реакції відновлення марганцю	1,106	3,222	9,74	15,18
K_{Si}	Константа рівноваги реакції відновлення кремнію	0,0014	0,018	0,256	0,745
$[Si], \%$	Вміст кремнію фактичний	0,78	2,4	7,9	12,3
$[Si]_p, \%$	Рівноважний вміст кремнію	1,9	3,7	7,4	10,4
$[Mn]$	Фактичний вміст марганцю	93,5	92,2	87,6	83,8
$[Mn]_p$	Рівноважний вміст марганцю	92,4	90,8	87,8	85,6
$[Si]\ /[Si]_p$	Співвідношення	0,41	0,650	1,073	1,18
$[Mn]/[Mn]_p$	Співвідношення	1,01	1,02	1,0	0,98

2.3 Особливості окомкування дрібнодисперсних оксидних концентратів фракції 0-1 мм

2.3.1 Агломерація та її використання для окомкування дрібнодисперсних матеріалів

Аналіз фізико-хімічних властивостей марганцевого концентрату 0-1мм ОГЗК показує, що характерна для них зернисто-піщана структура не забезпечує досить хорошу комкуємість аглошихти, що не дозволяє при проведенні її грануляції отримати необхідний гранулометричний склад і міцність гранулюємого матеріалу. Надалі це призводить до зниження продуктивності агломашини. Однак, складність їх використання полягає в поганому злипанні при оґрудкуванні та брикетуванні. В силу встановленої зернистості матеріалу виникають труднощі його огрудкування, які необхідно вирішувати правильним вибором в'яжучого, що забезпечує комплексний

вплив на міцність оґрудкованого матеріалу і його поведінку при агломерації. При такому фракційному складі внаслідок різкого погіршення проникності шару аглошихти порушується режим агломерації, мають місце високі втрати даного матеріалу (внаслідок поганої комкуємості з іншою аглошихтою) і його частка не перевищує 15-20% без прийняття відповідних заходів для попереднього огрудкування і виключення негативного впливу на газопроникність шару шихти на палетах агломашини. Для збільшення частки використання марганцевого концентрату 0-1 мм необхідно його попередньо оґрудковувати.

Марганцева руда збагачується із застосуванням різних методів: гравітаційного, магнітного, флотаційного в різному їх поєднанні [1]. Є відомості, що при збагаченні марганцевих руд обсяг хвостів мокрої магнітної сепарації, що утворюються, становить до 6% від переробленої руди, а відходи флотації і дешламації - до 45% від переробленої руди. Феросплавне виробництво вимагає впровадження потужних, високомеханізованих і автоматизованих закритих електропечей, що забезпечують високі техніко-економічні показники виробництва і умов праці обслуговуючого персоналу. Для нормальної роботи закритих електропечей потрібно мати кусковий матеріал [1]. Зниження матеріаломісткості та енергоємності при виробництві марганцевих феросплавів тісно пов'язане з вдосконаленням схем підготовки і окускування марганцевої сировини.

Найбільш відомим освоєним промисловим способом окускування вітчизняної марганцеворудної сировини, які мають розвиток в останнє десятиліття, є агломерація [13, 19, 20]. Зміна за останні роки хімічного, мінералогічного та гранулометричного складу марганцевих концентратів призвела до зниження якості агломерату та показників його виробництва. Досвід виробництва марганцевих феросплавів в потужних закритих або герметичних електропечах свідчить, що підвищення кількості дрібних фракцій (<5 мм) в шихтових матеріалах призводить до порушення стабільності режиму плавки, підвищення питомих витрат сировини і

електроенергії. Кількість дрібниці в шихті в значній мірі визначається характеристиками міцності агломерату. Промисловий досвід виробництва марганцевого агломерату [21-24] показує, що відомі технологічні пропозиції не забезпечують зростання продуктивності агломашин і необхідних характеристик міцності властивостей офлюсованого марганцевого агломерату.

Відомі способи спікання офлюсованого марганцевого агломерату, що відрізняється підвищеною механічною міцністю і високою вологостійкістю. Особливістю технології є використання в аглошихті обпаленого при 1600-1800°С доломіту і використання обпаленого доломіту при виробництві офлюсованого марганцевого агломерату [4, 6]. Недоліком даних заходів є значне ускладнення технологічної лінії агловиробництва і збільшення енергетичних витрат. Крім того, необхідно вводити до складу аглошихти високоякісний марганцевий концентрат з вмістом кремнезему менше 10%.

2.3.2 Термодинамічний аналіз системи Mn-P-Si-Fe-Ca-C-O для визначення параметрів процесу випалу продуктів збагачення марганцевої руди

Як і при спіканні залізних руд, при отриманні марганцевого агломерату відбуваються процеси дегідратації, дисоціації оксидів і карбонатів, окислювально-відновні реакції, взаємодія в складних окисних системах. Утворення у складі агломерату вільного манганозиту утруднено в силу його досить високої міцності. Оксиди MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4 , що входять до складу марганцевих руд, відносяться до неміцних оксидів і відновлюються при невисоких температурах. Теплота екзотермічних реакцій відновлення вищих оксидів марганцю призводить до того, що температурний інтервал протікання однотипних реакцій зміщується в область більш високих температур на 150-120ºС [1]. Наявність кремнезему в марганцевих

концентратах пов'язує частину Mn_3O_4 в тефроіт Mn_2SiO_4, що забезпечує появу рідкої фази вже при 1250ºС.

З метою визначення оптимальних параметрів процесу випалу продуктів збагачення марганцевої руди (температури, кількості відновника, складу газової фази) був виконаний термодинамічний аналіз системи Mn-P-Si-Fe-Ca-C-O і виконана експериментальна перевірка встановлених закономірностей в лабораторних умовах.

Як встановлено практикою агломерації, існує оптимальний вміст вуглецю в агломераційній шихті. При збільшенні вмісту вуглецю понад 8% відбувається оплавлення верхніх шарів шихти, внаслідок чого погіршується газопроникність і нижні шари шихти залишаються непропеченими. Зниження його менш 5% погіршує міцність агломерату внаслідок недостатньої кількості рідкої фази.

В результаті термодинамічних розрахунків було встановлено, що при відсутності відновника в газовій фазі присутні тільки кисень, азот і пари води, а конденсована фаза представлена такими марганецьвмісними сполуками, як MnO_2, Mn_2O_3 і Mn_3O_4. Введення в шихту недостатньої кількості відновника призводить лише до часткового відновлення діоксиду марганцю з утворенням Mn_2O_3. При подальшому збільшенні кількості вуглецю, який додається, в конденсованій фазі поряд з Mn_2O_3 з'являється гаусманіт (Mn_3O_4). Максимальна кількість Mn_3O_4 спостерігається при додаванні 9,5% вуглецевого відновника. Подальше підвищення вмісту вуглецю в шихті призводить до утворення MnO в конденсованої фазі. Максимальний ступінь відновлення досягається при додаванні до оксидного марганцевого продукту відновлювача в кількості 12 - 15%.

При оптимальній концентрації відновника в шихті вивчали вплив температури на ступінь відновлення марганецьвмісних з'єднань. Термодинамічні розрахунки показали, що при низьких температурах поряд з частково відновленим Mn_3O_4 присутній також оксид MnO. При температурі 800-900К в конденсованій фазі при цьому залишається лише незначна

кількість Mn_3O_4, основна частина марганецьвмісних з'єднань представлена цільовим продуктом MnO.

2.3.3 Вибір в’яжучого для попередньої підготовки дрібнодисперсних продуктів збагачення марганцевої руди та морфологічний аналіз зразків шихти та агломерату

Агломерат повинен мати високу міцність, кускуватість, пористість і значну відновлювальність при заданому хімічному складі. Однак використання марганецьвмісних шламів в агломераційному процесі обмежується їх фізичними, фізико-хімічними властивостями і вмістом шкідливих домішок [1]. Збільшення частки шламів в агломераційній шихті вимагає вирішення наступних завдань: пошук способів підготовки, що дозволяють підвищити допустиму для утилізації в агломераційній суміші межу вологості шламів; поліпшення усереднення шламів в агломераційній шихті, забезпечення газопроникності шару, що спікається на агломераційній стрічці і скорочення виносу пилу. Для залучення у виробництво феросплавів марганцевих шламів їх необхідно окусковувати з метою поліпшення газопроникності їх насипної маси і отримання окатишів необхідної форми і розміру.

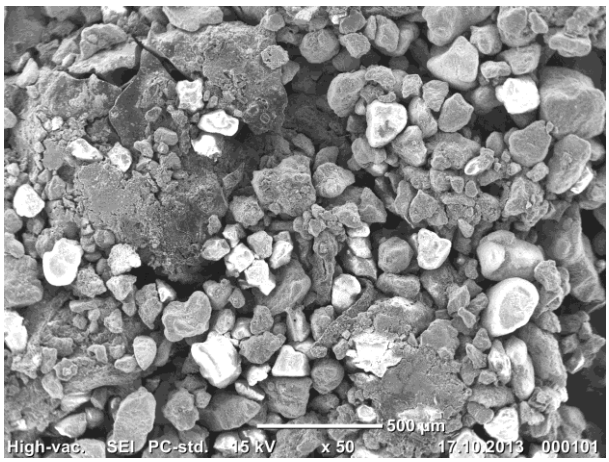
Одним із шляхів підвищення ступеня використання хвостів є попередня підготовка з введенням в'яжучих речовин «Реагент торфгідроксидний», розроблений ТОВ "Торфдом-МЧ».

Даний вид в’яжучого випробуваний в умовах аглоцеху ПАТ «Алчевський металургійний комбінат». Як показали дослідження, введення в’яжучого до 10 кг/т агломерату забезпечило: підвищення продуктивності агломашини на 10%; зниження витрати аглопалива на 5 кг/т агломерату; зниження вмісту фракції менш 5 мм в агломераті на 3%. Ступінь огрудкування марганцевих хвостів збагачення за звичайною технологією при додатковому зволоженні становить 1,62, а міцність гранул менше 1 кг/на

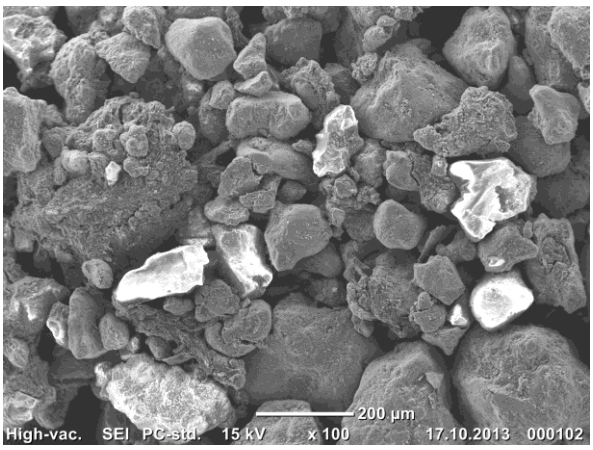
зразок. Спікання такого матеріалу практично не відбувається, що обмежує можливості їх використання в шихті для агломерації. Введення реагенту торфгідроксидний в кількості 5% підвищив ступінь огрудкування з 1,62 до 3,27. При окатуванні на тарілчастому грануляторі з діаметром тарілки 3 м з частотою обертання 12 об/хв. була досягнута продуктивність 1,0-1,2 т/год. з отриманням міцних окатишів. Гранули були висушені в звичайних умовах протягом 12 годин, що підвищило їх міцність і цілісність при перевантаженнях.

У лабораторних умовах НМетАУ реагент торфгідроксидний випробуваний при отриманні агломерату з шихти, що містить хвости збагачення марганцевої руди. Шихта для агломерації складалася: хвости збагачення руди - 73,53%; коксик - 7,35%; РТГ (реагент торфгідроксидний) - 4,41%; повернення - 14,71%. Спікання здійснювали за таких умов: висота шару шихти – 300 мм; розрядження - 1000 мм вод.ст.; час запалювання - 1,5 хв.; температура запалювання - 1220^0С; час спікання - 14,5 хв.; максимальна температура спікання - 1360^0С; усадка - 80 мм. Якість отриманого агломерату: вихід придатного - 81,3%; міцність на удар - 3,0%; міцність на стирання - 1,5%; хімічний склад готового агломерату: $Mn_{заг.}$ - 28,72%, S - 0,211, C - 0,91%.

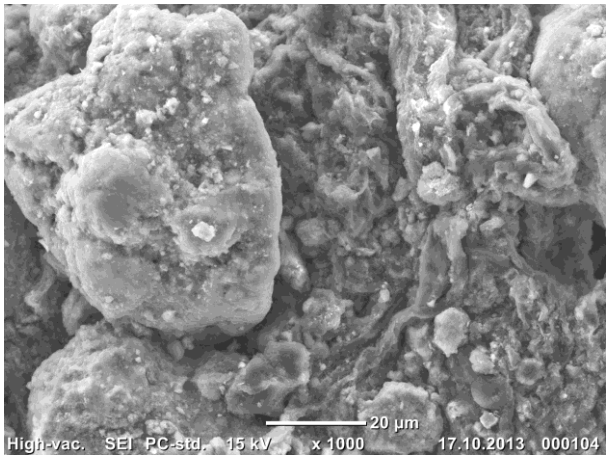
Морфологічний аналіз спеченої суміші і вихідних компонентів проводили за допомогою растрового електронного мікроскопа NeoScope II (фірми Jeol, Японія) в режимі високого вакууму при прискорюючій напрузі 15 кВ. Режим спостереження - secondary electron image (вторинні електрони). Характерний вид структур суміші до спікання і після спікання показаний на рис. 2.9 і 2.10.



а



б



в



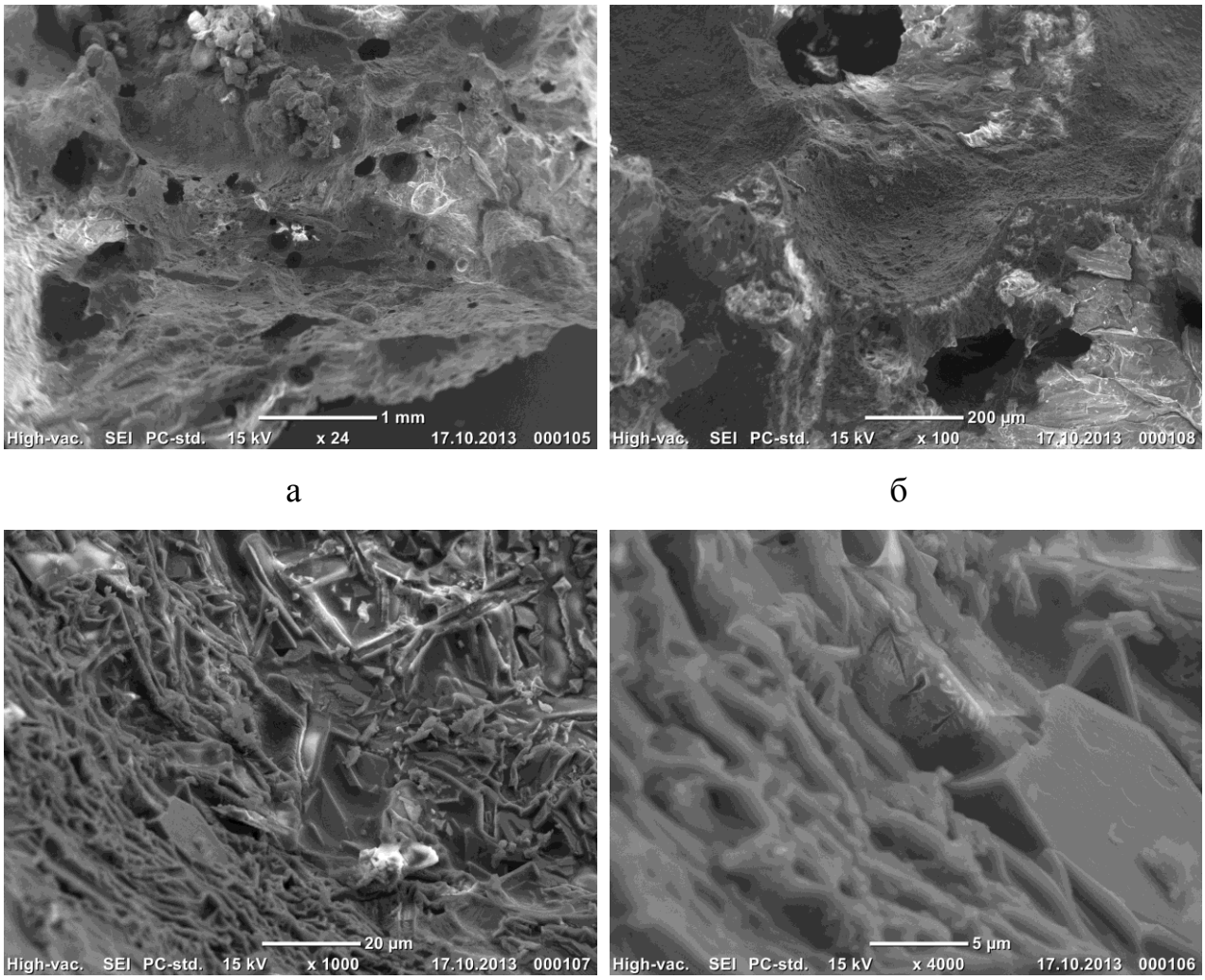
г

а – ×50; б – ×100; в – ×1000; г – ×4000

Рисунок 2.9. Структура суміші до спікання

Структура вихідної суміші представлена двома структурними складовими, які розрізняються за способом відображати вторинні електрони, розміром, формою і за способом розподілу часток в суміші. Відповідно до класифікації за способом відображати вторинні електрони, в структурі розрізняються світла структурна складова, що має в своїй основі вуглець (торф) і темно-сіра структурна складова, що має в своїй основі оксиди металу. У структурі вихідної суміші, згідно розмірного фактора, торф представлений частками дисперсністю від 0,6-170 мкм, в той же час, частинки, що містять оксиди металу мають дисперсність від 5,6-500 мкм, що істотно перевищує розмір торф'яних частинок. Дрібнодисперсні частки торфу

(до 1,5 мкм) рівномірно розподіляється на поверхні великих частинок, сформованих в процесі огрудкування. Згідно форми, темно-сіра структурна складова представлена частками граної форми і частки, що утворилися в процесі огрудкування (частки близько 20 мкм, які злиплися під впливом підвищеної вологості і руйнуються під дією незначного навантаження (рис. 2.9, а). У той же час, торф'яна складова не має такої різкої відмінності за формою.



а б

в г

а – ×24; б – ×100; в – ×1000; г – ×4000

Рисунок 2.10. Структура спеченої суміші

Згідно з результатами фрактографічного аналізу виявлена тонка структура зламу спеченого зразка. Структура поверхні руйнування характеризується ямковою мікробудовою. Характерним є рельєф, утворений

сукупністю окремих фасеток. Така будова пояснюється тим, що при досягненні граничних станів в локальних обсягах на ділянках, що представляють собою перешкоди для безперервності деформації, зароджуються мікропорожнечі. Зі збільшенням напруги мікропорожнечі ростуть, зливаються, що призводить до повного руйнування з утворенням на зламі заглиблень у вигляді ямок, з'єднаних між собою перемичками. Різний розмір ямок свідчить про разнозернистість структури, яка пов'язана з різною дисперсністю вихідних матеріалів суміші.

На "стінках" чашкового зламу спостерігаються сильно витягнуті лунки (рис. 2.10 г). Вони є результатом руйнування матеріалу уздовж поверхні локалізованого інтенсивного зсуву. Світла структурна складова суміші (торф) розташовується по межах зерен (лунок) і виконує сполучну функцію між більшими темно-сірими структурними складовими. У структурі поверхні зламу виявлена макро- і мікропористість, яка також розташовується по межах зерен (лунок). За результатами кількісної металографії мінімальний розмір пір складає 20 мкм. Пори даного розміру складають 57% від всіх пір.

Дослідження впливу типу твердого відновника (торфгідроксидний, газове вугілля, деревне вугілля) на кінетику процесу відновлення оксидів заліза показало, що найбільш активним відновником є піролізований торф; він має переваги навіть перед деревним вугіллям. Це є наслідком активування поверхні $C_{тв}$ в результаті видалення летких і вологи, що істотно прискорює адсорбційно-хімічні взаємодії в процесі газифікації $C_{тв}$ і вуглецевотермічного відновлення заліза в цілому. Інша позитивна дія торфу пов'язана зі здатністю покращувати комкуємість зернисто-кристалічних матеріалів, що важко комкуються і якими є хвости збагачення марганцевої руди.

При розробці Нікопольського родовища марганцевих руд в шламосховищах Покровського гірничо-збагачувального комбінату одержано шлами із середнім вмістом марганцю 10-12%. Аналіз фізико-хімічних властивостей концентратів 2-го сорту збагачення марганцевих руд

Покровського ГЗК показує, що характерна для них зернисто-піщана структура не забезпечує досить хорошу комкуємість аглошихти, що не дозволяє при проведенні її грануляції отримати необхідний гранулометричний склад і міцність гранулюємого матеріалу. Надалі це призводить до зниження продуктивності агломашини. Однак, складність їх використання полягає в недостатній спроможності до злипання при оґрудкуванні та брикетуванні.

Сутність процесу огрудкування полягає у фізико-хімічній взаємодії твердих частинок шихти і рідини, що вводиться в шихту. Причиною огрудкування є молекулярні сили, що виникають при введенні рідини або колоїдних речовин. Розрізняють такі механізми огрудкування: капілярний, який пояснюється дією поверхневого натягу зволожуючої рідини, і клейовий, або цементаційний, який пояснюється дією молекулярних сил при введенні колоїдних речовин, клеїв. Згідно капілярної теорії огрудкування, при взаємодії твердих частинок шихти і зволожуючою рідиною виникають капілярні сили, що стягують частки. В щілину між двома частинками шихти, які змочуються водою, за рахунок капілярного тиску втягується рідина, внаслідок чого і виникають сили, що стягують ці частинки. Чим більше капілярний тиск, тим більше сила F, що утримує частки. Сила P, що піднімає рідину в капілярі, прикладена по його окружності і дорівнює поверхневому натягу рідини σ, що утримує її меніск на певній висоті. Звідси випливає, що основними факторами, що визначають процес огрудкування шихти, є поверхневий натяг зволожуючої рідини, кут змочування нею матеріалу і розміри капіляра.

Технологічно використовувати вплив поверхневого натягу можна, так як в якості зволожуючою рідини в даний час застосовується тільки технічна вода з приблизно однаковою величиною σ. Шихтові матеріали змочуються водою по-різному. Так, вапняк і бурі залізняки змочуються краще, ніж червоні залізняки, магнетити і їх концентрати, а кокс практично не змочується. Таким чином, для поліпшення процесу огрудкування необхідно:

застосовувати матеріали, які добре змочуються водою; вводити до складу шихти тонкоподрібнені матеріали; створювати в пристрої для окомкування оптимальну вологість; вводити в шихту колоїдні добавки або застосовувати руди з глинистою порожньою породою. Зміною фізико-хімічних властивостей зволожуючої рідини можна поліпшити окомкування шихти. Зменшення крайового кута змочування не завжди призводить до покращення процесу огрудкування шихти.

Ступінь огрудкування марганцевих концентратів 2-го сорту за звичайною технологією при додатковому зволоженні становить 1,62, а міцність гранул менше 1 кг/на зразок. Спікання такого матеріалу практично не відбувається, що обмежує можливості їх використання в шихті для агломерації. Це викликає необхідність пошуку в’яжучого, яке забезпечить комкуємість матеріалу з зернистою структурою. Нами встановлено, що з досліджуваних в’яжучих введення реагенту торфгідроксидний в кількості 5% підвищив ступінь огрудкування з 1,62 до 3,27. При окатуванні на тарілчастому грануляторі з діаметром тарілки 3 м з частотою обертання 12 об/хв. була досягнута продуктивність 1,0-1,2 т/год. з отриманням міцних окатишів. Гранули були висушені в звичайних умовах протягом 12 годин, що підвищило їх міцність і цілісність при перевантаженнях.

Відомо, що органічна речовина торфу складається з рослинних залишків, що зазнали різну ступінь розкладу. Походження торфу пов'язано з накопиченням залишків відмерлої рослинності, надземні органи якої гуміфікуються і мінералізуються в поверхневому шарі болота, що аерується, званому торфогенним горизонтом, грунтовими безхребетними тваринами, бактеріями і грибами. Підземні органи, що знаходяться в анаеробному середовищі, консервуються і утворюють структурну (волокнисту) частину торфу. Елементарний склад торфу: 50-60% вуглецю, 5,0-6,5% водню, 30-40% кисню, 1-3% азоту, 0,1-1,5% сірки на горючу масу. У компонентному складі органічної маси торфу вміст водорозчинних речовин становить 1-5%, бітумів

2-10%, легкогідролізуємих з'єднань 20-40%, целюлози 4-10%, гумінових кислот 15-20%, лігніну 5-20%.

В останні роки відзначається інтенсивне зростання числа досліджень в області хімії гумінових кислот. Це пояснюється їх винятковою роллю у багатьох геохімічних, біологічних і біохімічних процесах. Вони є високо реакційно-здатними і активними іонообмінними речовинами, які утворюють міцні зв'язки з багатьма іонами і молекулами, елементами, що знаходяться в розчині, а також включених в кристалічну структуру мінералів [25, 26]. Ці речовини вступають в реакцію взаємодії з катіонами металів з утворенням різного роду з'єднань. В основі цих взаємодій лежать процеси іонного обміну. Гумінові кислоти стабілізують розчинні форми кремнезему. Критичний час гелеутворення кремнезему зменшується через спільну коагуляцію золю кремнезему і гумінових кислот. Коагуляція відбувається як внаслідок підвищення вмісту гумінових кислот в розчині, так і через збільшення концентрації в ньому кремнезему і формуються малорозчинні продукти взаємної поліконденсації [27], що спостерігається при використанні реагенту торфгідроксидний в якості в’яжучого при підготовці до спікання концентратів 2-го сорту фракції 0-1мм, які одержують при збагаченні марганцевої руди [28, 29].

2.4 Нові можливості підвищення комкуємості дрібнодисперсних матеріалів при використанні поверхнево активних речовин

Зазвичай хороші показники огрудкування забезпечує правильний вибір в’яжучого. Сьогодні в якості сполучного застосовується досить широкий спектр мінеральних (неорганічних) і органічних матеріалів. Вони використовуються як індивідуально, так і в різних комбінаціях (комбіновані в'яжучі). До цих матеріалів пред'являються певні вимоги, в першу чергу високі адгезійні властивості, мінімальна кількість домішок і баластних речовин, невелика вартість. До органічних в'яжучих відносяться

кам'яновугільні і нафтовмісні смоли, масла, асфальтени, нафтові бітуми; меляса, відходи гідролізної і целюлозної промисловості, лігносульфонат технічний (ЛСТ); продукти сланцевої переробки: гумати, смоли, сланцеві бітуми, фуси напівкоксування і т.п. Дослідження з пошуку різних сполучних в комбінації з поверхнево активними добавками продовжують залишатися актуальними, так як введення в шихту, підготовлену для огрудкування, поверхнево активних добавок дозволяє поліпшити якість одержуваного оґрудкованого матеріалу.

Для дрібнодисперсних матеріалів з кристалічною структурою, які неможливо оґрудкувати методом прямого пресування, застосовують метод вологої грануляції, який включає в себе два етапи: формування і структурування гранули. При структуруванні в самій гранулі остаточно формуються зв'язки між її частками, і виникає гетерофазна структура, що забезпечує необхідні споживчі властивості гранульованого продукту.

В цілому процес гранулювання являє собою послідовність постійних елементарних процесів приєднання і відриву частинок гранульованої речовини. При цьому, чим більше сили міжчасткових зчеплень і менше сили руйнування, тим вище ймовірність елементарних процесів приєднання і утворення гранули. Іншим найважливішим чинником, що визначає якість процесу грануляції, є сили міжчасткових зчеплень. Зв'язки між частинками при формуванні та структуруванні гранул можна розділити на три основні класи: твердофазні зв'язки; рідкофазні зв'язки; механічні зв'язки.

Твердофазні зв'язки виникають за рахунок: дифузії молекул або атомів в точках контакту між частинками; кристалізації розчинених речовин при сушінні; хімічної реакції. При грануляції зволоженої маси і подальшої сушки гранул викристалізовуються твердофазні зв'язки в місцях контакту твердих частинок. При хімічній взаємодії компонентів зволожувача з речовиною утворюються зв'язки нової речовини або комплексної сполуки. Рідкофазні зв'язки виникають за рахунок поверхневого натягу плівки рідини, в'язких властивостей зволожувача, молекулярного тяжіння в адсорбованих тонких

шарах. В якості зволожувача, що утворює рідкофазні зв'язки найчастіше використовують воду. До зволожувачів для поліпшення його змочуючих властивостей і збільшення поверхневого натягу нерідко додають поверхнево-активні речовини (ПАР). З ростом змочуваності ефективність утворення гранул зростає [30].

З органічних відходів виробництва найбільш широко використовуються патока, сульфітспиртова барда і технічні лігносульфонати (ЛСТ), 2,5% розчин карбоксиметилцелюлози (КМЦ). Недоліком ССБ є те, що вона має високу гігроскопічність і тому не забезпечує водостійкість рудних брикетів при хороших адгезійних властивостях, а також містить значні кількості сірки.

У зв'язку з цим на брикетувальних і агломераційних фабриках назріла необхідність використання в якості сполучного більш ефективних пластифікаторів - спеціальних добавок, які не тільки мають високу клейову здатність, але і підвищують змочуваність [31] і адгезію частинок матеріалу, що брикетується. Поверхнево-активні речовини (ПАР) подаються в воду для зволоження аглошихти в процесі її підготовки, що приводить під впливом ПАР до зниження поверхневого натягу води [32-34].

Для ефективного використання ПАР при зволоженні, речовина що вводиться, має володіти високою адсорбційною і адгезійною здатністю при мінімальній концентрації ПАР. Практичний інтерес представляє використання в якості поверхнево-активних речовин природних високомолекулярних сполук, що містять активні функціональні групи (-ОН, -СООН, - COOR, -COONa). Одним з таких з'єднань є гумінові кислоти, які в своєму складі вдало поєднують наявність всіх вище розглянутих функціональних груп, наявних в синтетичних аналогах.

Відомо, що основною добавкою до шихти для отримання окатишів є бентоніт [35]. Останнім часом набувають поширення сполучні, що містять, крім бентоніту, полімерні матеріали [36-38]. До переваг таких композицій відносяться можливість зниження їх витрати, що дозволяє збільшити

загальний вміст провідного компонента в окатишах, а також участь полімеру в модифіціюванні пористої структури окатишів, внаслідок чого, поряд зі збільшенням загальної пористості, зростає частка мікропор.

Використано в якості комплексного сполучного для виробництва окатишів суміш бентоніту з АРБОЦЕЛем [36, 39]. АРБОЦЕЛЬ є целюлозною присадкою від порошкоподібного виду до волокнистого для будівельно-хімічних продуктів. Присадку АРБОЦЕЛЬ отримують з технічної целюлози, виробництво якої здійснюється з рослинної сировини. Властивості целюлозних волокон АРБОЦЕЛЬ характеризуються їх середньою довжиною від 10 мкм до 200 мкм. Щільність готового продукту 1,1-1,3 г/см^3. Рівноважна вологість целюлозних волокон 10-12%. Вологість целюлози, як правило, знаходиться в межах 4-8%. У цій формі АРБОЦЕЛЬ має незначну гігроскопічність.

Завдяки водневим зв’язкам між целюлозою і водою, структура води змінюється таким чином, що при мінусових температурах вода набуває більш компактний вигляд, ніж в рідкій формі. Целюлозні волокна АРБОЦЕЛЬ створюють трирозмірну основу з значним ефектом утворення сітчастих молекул, яка сприяє зв’язуванню рідини в цій структурі. Чим більше середня довжина волокна, тим сильніше ефект загущення.

Підвищення якості обробки матеріалів відбувається завдяки структурній в'язкості АРБОЦЕЛі. Як тільки зусилля зсуву буде впливати на систему (наприклад, шляхом перемішування), то частина рідини, яка знаходиться в основі волокна, передається на матрицю (концентрат). Система розріджується (зниження в'язкості). В стані спокою вода блискавично знову надходить в основу волокна, тобто виникає первісний стан в'язкості. Таким чином, АРБОЦЕЛЬ є армуючою добавкою, яка дозволяє зберігати структуру гранули в широкому діапазоні зміни вологості і температури.

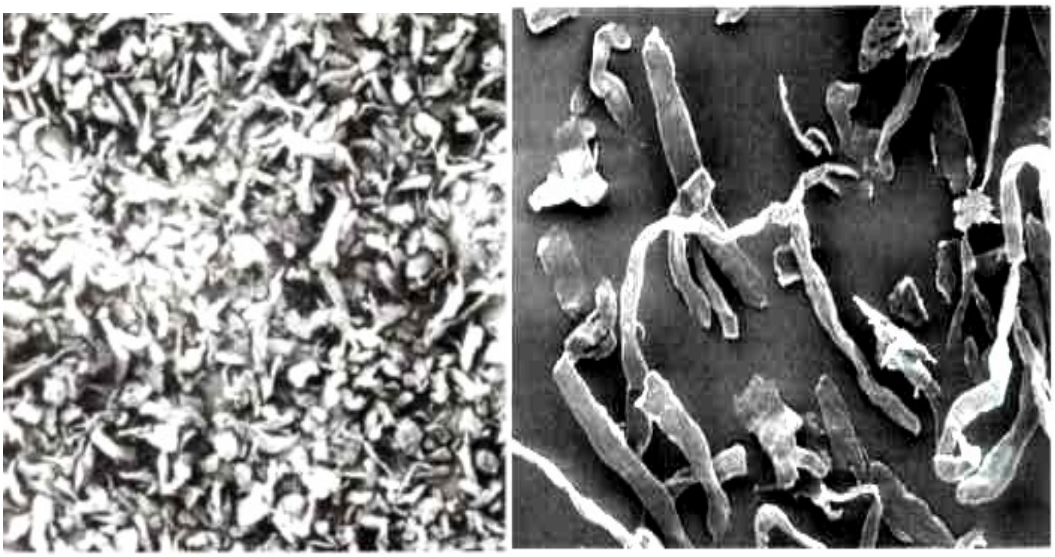


Рисунок 2.11. Мікрофотографії целюлози АРБОЦЕЛЬ

Компоненти шихти (концентрат, вапняк і сполучні добавки) в заданій кількості перемішували в змішувачі, для кращого розподілу вологи, зволожену і усереднену шихту перетирали через сито з коміркою 2 мм [40]. Перед оґрудкуванням шихту витримували близько 30 хв. З підготовленої для оґрудкування шихти виготовляли мікроокатиші розміром 1,5…2,0 мм, на які через певні проміжки часу додавали шихту для отримання сирих окатишів. Сирі окатиші отримували в футерованому гумою лабораторному чашковому окомкувачі. Діаметр чаші дорівнює 0,8, висота борта - 0,1 м. Кут нахилу чаші і швидкість її обертання були постійними у всіх дослідах і відповідно дорівнювали 47° і 17 об/хв. Вологість шихти і сирих окатишів в усіх дослідах були практично однаковою. Отримані сирі окатиші кожного досліду аналізували для визначення показників якості - вміст вологи, міцність на стиснення, скидання, а також для подальшого термозміцнення. Процес отримання сирих окатишів з застосуванням органічного сполучного целюлози АРБОЦЕЛЬ (0,75-1,0%) протікав без відхилень від заданого режиму. Вихід придатного класу (8-18мм) склав 93-94%, міцність на удар 3,6-8 разів, опір тиску 1,2-1,8 кг/ок.

2.5 Реагент торфгідроксидний як перспективний в’яжучий реагент для підготовки дрібнодисперсних продуктів збагачення для застосування в процесах агломерації

Основні вимоги феросплавної промисловості до агломерату пов’язані з необхідністю мати високу міцність, кускуватість, пористість, високу відновлювальність при заданому хімічному складі. Найбільш поширеним сполучним при виробництві окатишів є бентоніт. Головними його властивостями є розбухання, дисперсність, зв'язність, здатність до обміну іонів, здатність виділяти при нагріванні вологу, що запобігає розтріскування окатишів при швидкому нагріванні. Міцність сирих і головне висушених окатишів з добавкою бентоніту підвищується завдяки тяжінню частинок бентоніту і тяжінню частинок бентоніту і магнетиту, причому зв'язка зберігається і після видалення води.

Бентонітові глини складаються з монтморілоніта, що володіє хорошими сполучними властивостями. Наявність в глинах катіонів Mg^{2+} і Ca^{2+} знижує в'яжучі властивості монтморілоніта до їх повного зникнення. Для активації бентоніту використовують з'єднання натрію. Кращі содові бентоніти відрізняються високим ступенем розбухання до 40% (pH 9-10) в порівнянні зі звичайним - до 10% (pH 8). Поряд з позитивним впливом бентоніту на зміцнення окатишів в зонах сушіння і випалу, процесу комкуємості, газопроникності шару окатишів при випалюванні, є ряд істотних чинників, які знижують ефективність його використання, а саме: зниження вмісту заліза в обпалених окатишах; збільшення витрат вапняку на зв'язування кремнезему бентоніту і, отже, коксу при виробництві чавуну.

До поширених неорганічних в'яжучих слід віднести гашене вапно, рідке скло, глиноземистий і портландський цементи. Однак багато хто з них мають істотні недоліки. Так, гашене вапно і портландцемент при нагріванні віддають гідратну вологу і втрачають міцність, рідке скло містить значну

кількість лугів і двоокис кремнію, а глиноземистий цемент має високу вартість.

До поширених органічних в'яжучих відносять кам'яновугільні і нафтові смоли, меляса, відходи гідролізної і целюлозної промисловості тощо. Загальним недоліком органічних сполучних є їх піроліз або вигоряння при високих температурах з втратою міцності, а також внесок в брикети значної кількості сірки.

Одним із способів підвищення показників процесу огрудкування є добавка в'яжучого, наприклад бентоніту, вапна, поліакриламіду і т.д. Добавка в'яжучого призводить до поліпшення комкуємості, зміцнення гранул у вологому і висушеному стані. Слід зазначити, що використання неорганічних сполучних (бентоніт, вапно і т.д.) поряд з позитивним впливом на перераховані показники процесу огрудкування, роблять негативний вплив на якість агломерату, в першу чергу при введенні в'яжучих знижується вміст корисних компонентів в агломераті, тобто неминучий процес зменшення кількості основного компонента.

Є відомості про використання в якості агента-окомковувача водорозчинних солей гумінових кислот (гуматів), які отримують при обробці лужним реагентом твердих горючих копалин, що містять гумінові кислоти [25-27]. Торф утворюється шляхом повільного і неповного розкладання в болотах, в умовах підвищеної вологості і утрудненого доступу повітря, рослинних залишків: мохів, очеретяних і осокових рослин, хвойних і листяних лісів. За зовнішнім виглядом торф в природі являє собою волокнисту або пластичну масу. Кінцевий продукт розкладання рослин в умовах підвищеної вологості (гумус) надає торфу коричневе або чорне забарвлення. Основними якісними показниками, що характеризують торф'яну сировину, є ступінь розкладання, вологість, зольність, вміст поживних речовин. Ступенем розкладання торфу, або його гуміфікацією, є вміст безструктурної маси - гумусу в процентному відношенні до всієї маси торфу. Природний торф складається з рослинних залишків, що зазнали різну

ступінь розкладання. Походження торфу пов'язано з накопиченням залишків відмерлої рослинності, надземні органи якої гуміфіцюються минералізуються в поверхневому шарі болота. Підземні органи, що знаходяться в анаеробному середовищі, консервуються в ній і утворюють структурну (волокнисту) частину торфу.

Найважливішим і найбільш перспективним джерелом органічних, головним чином гумінових, речовин є торф. Гумінові речовини торфу містять велику кількість азоту, мають високу поглинаючу здатність. Однак ці властивості торфу проявляються тільки після відповідних хімічних і біологічних перетворень його органічної речовини. Тому одним з найважливіших завдань у цій області є пошук ефективних методів активізації органічної речовини і азоту торфу. В даний час розроблені в основному термічні, хімічні і біохімічні способи активізації торфу.

Реагент торфогідроксидний (ТУ 08.9-35113654-003: 12) являє собою продукт переробки торфу, отриманий нейтралізацією гумінових кислот торфу гідроксидами. Являє собою твердий сипучий матеріал, аналог вуглелужного реагенту, гумата, який використовується в нафтовій промисловості, сільському господарстві та металургії в якості в’яжучого. Інша позитивна дія торфу пов'язано зі здатністю покращувати комкуємість труднокомкуємих зернисто-кристалічних матеріалів, якими є хвости збагачення марганцевої руди. Реагент торф гідрооксідний (РТГ) містить 55% води, 61% летких, вуглець 25,6%, зольність сухого РТГ близько 17%.

Для поліпшення процесу огрудкування необхідно: застосовувати матеріали, які добре змочуються водою; вводити до складу шихти тонкоподрібнені матеріали; створювати в пристроях для окомкування оптимальну вологість; вводити в шихту колоїдні добавки або застосовувати руди з глинистою порожньою породою. Зміною фізико-хімічних властивостей зволожуючою рідини можна поліпшити окомкування шихти. Зменшення крайового кута змочування не завжди призводить до покращення процесу огрудкування шихти.

В останні роки відзначається інтенсивне зростання числа досліджень в області хімії гумінових кислот. Це пояснюється їх винятковою роллю у багатьох геохімічних, біологічних і біохімічних процесах. Вони є високо реакційно-здатними і активними іонообмінними речовинами, які утворюють міцні зв'язки з багатьма іонами і молекулами речовин, елементами, що знаходяться в розчині, а також включених в кристалічну структуру мінералів. Ці речовини вступають в реакцію взаємодії з катіонами металів з утворенням різного роду з'єднань. В основі цих взаємодій лежать процеси іонного обміну. Гумінові кислоти стабілізують розчинні форми кремнезему. Критичний час гелеутворення кремнезему зменшується через спільну коагуляцію золю кремнезему і гумінових кислот. Коагуляція відбувається як внаслідок підвищення вмісту гумінових кислот в розчині, так і через збільшення концентрації в ньому кремнезему і формування малорозчинних продуктів взаємної поліконденсації. При спільній коагуляції гумінових кислот і розчинних форм кремнезему відбувається утворення малорозчинних органоагрегатів, які виконують структуруючу і вологоутримуючу функції, що спостерігається при використанні реагенту торфгідроксідний в якості сполучного при підготовці до спікання хвостів збагачення марганцевої руди.

Дослідження показали [41, 42], що в якості замінника бентоніту може бути використаний леонардіт. Леонардіт містить велику кількості гумінових кислот, які під дією лугів утворюють гель. Гель виконує роль сполучного. Дослідження кількості і типу сполучного на міцність гранул з таконітового концентрату показали підвищення міцності властивостей гранул при переході від води, бентоніту до гумата від 8,43 до 36 н/ок і 55,5 н/ок відповідно. При цьому швидкість росту решт збільшується вдвічі.

На відміну від бентоніту, де головною складовою є монтморилоніт . $[(Al, Mg)_{2\text{-}3}\cdot (OH)_2\cdot SiO_{10}] \cdot n\ H_2O$), в реагенті - головна складова - гумат

$$\underline{C_{67}H_{67}O_{30}N_3\left\{\frac{(COONa)_5}{(ONa)_4}+\frac{5H_2O}{4H_2O}\right\}}$$

гумат натрія

Гумат - продукт нейтралізації гумінових кислот, що містяться в торфі, гідрооксидами, наприклад NaOH, Na_2CO_3, аміачною водою, KOH, K_2CO_3. В'яжучим на основі бентоніту є колоїдний розчин, а на основі гумату - гель. В кінцевому продукті практично не містяться оксиди лужних металів у вільному стані. Іони Na^+, NH_4^+ , K^+ пов'язані в гумати. При нейтралізації гумінових кислот торфу відбувається руйнування ароматичних вуглеводнів. В результаті чого, нагрівання гумата практично не супроводжується запахом, а кількість летких речовин знижується.

Гумат володіє вищими в'яжучими властивостями в порівнянні з бентонітом за рахунок більш високого негативного потенціалу, що забезпечує міцний зв'язок гумата з зерном магнетиту. Крім цього, на відміну від бентоніту, гумат частково розчинний у воді, що дуже важливо для забезпечення рівномірного розподілу зв'язуючого в обсязі окатишів. При цьому не потрібна перевитрата сполучного, як наприклад, відбувається при використанні бентоніту. Введення гуматів в шихту для виробництва окатишів здійснюють за традиційною схемою на стадії підготовки флюсу суміші. Процес подрібнення гумата спільно з вапняком і (або) з бентонітом в опалювальному кульовому млині не впливає на якість сполучного.

Вперше гумат, як сполучна був застосований при виробництві окатишів з тактонітового концентрату (США). В результаті проведеної роботи встановлено, що при використанні гумата, отриманого з леонардіта, що містить велику кількість гумінових кислот, властивості міцності як сирих, так і висушених окатишів вище, ніж при використанні такої ж кількості бентоніту. Крім того, встановлено, що бентоніт на відміну від гуматів уповільнює зростання грудок шихти. Використання гуматів, навпаки, можна вдвічі збільшити швидкість росту грудок.

Лабораторні дослідно-промислові випробування (НМетАУ, ПАТ «АМК», ПАТ «Південний ГЗК»), підтвердили ефективність використання реагенту торфгідроксидного в якості сполучного при виробництві окускованної залізорудної сировини для доменного виробництва.

Так як основними структуроутворюючими елементами торфгідроксидного (як і у торфу активованого) є С, Н, О, цей матеріал забезпечує зниження витрати природного газу і, на відміну від бентоніту, що не зменшує вміст основного компоненту у шихті. Горючі речовини в інших сполучних, крім реагенту торфогідроксидному, відсутні (табл. 2.5). У реагенті торфогідроксидному вміст горючих речовин становить 40-50%. Теплотворна здатність реагенту торфогідроксидного становить 2500-3500 ккал/кг. Коефіцієнт заміни природного газу 0,30-0,35.

При введенні 6 кг на 1 т окатишів додатково в шар вносить в середньому 18 000 ккал тепла. Якісні характеристики обпалених окатишів оцінювалися з точки зору сучасних вимог доменного виробництва, що характеризуються зниженням витрати коксу за рахунок використання пиловугільного палива (табл. 2.6). У даних умовах дуже важливим показником є відновлювальність окатишів.

Таблиця 2.5 Хімічний склад в'яжучих

Матеріал	Вміст, % мас.								
	$Fe_{заг.}$	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	Na_2O	C	W^d	A^d
Бентонітова глина	2,49	1,91	61,58	0,91	13,76	2,06	-	25,0	-
Вапно	-	90,0	2,56	1,28	0,12	0,70	-	5,0	-
Хлорне вапно	-	36,0	2,05	1,32	0,14	-	-	5,0	-
Сода	-	2,4	1,50	0,4	0,23	43,0	-	5,0	-
Реагент торфогідроксидний	0,70	12,5	1,5	0,25	0,40	1,90	58,0	60,0	25,0

Таблиця 2.6 Вплив виду в’яжучого на показники міцності окомкованого залізорудного матеріалу фракції -0,064мкм

Показники	Одиниця виміру	Значення показників при застосуванні в якості в’яжучого, %/т	
		Бентоніт (8 %/т)	Реагент торфогидроксидний (6%/т)
Міцність на стиснення сирих окатишів	Н/ок	11,96	11,77
Міцність на стиснення сухих окатишів	Н/ок	68,35	89,73
Міцність на стиснення обпалених окатишів	Н/ок	337,4	376,6
Вихід +9,5 мм	%	92,0	95,0
Відновлювальність	%	51,0	63,5

Запропоновано, з точки зору своєї багатофункціальності, використовувати реагент торфгідроксидний. Введення цього матеріалу, для якого характерно мінімальний вміст шкідливих домішок, в якості одного з компонентів аглошихти, ймовірно, призведе до деякого збільшення міцності сирих окатишів, дозволить замінити частину коксика, з використанням при цьому енергетичного потенціалу торфу (вуглецю і горючих газів) і підвищити металургійну цінність агломерату. Крім того, при оптимальній кількості сполучних, що вводяться до складу вихідної шихти, що становить по вивченим даними 5 - 10%, вони повинні відповідати й іншим не менш важливим вимогам: мати високі аутогезіонні властивості, визначальну міцність зчеплення частинок, тобто забезпечувати достатню холодну міцність при зазначених витратах зв'язуючого; забезпечувати швидку зчеплювальність компонентів шихти; вносити мінімальну кількість шкідливих, баластних та інших домішок; погіршувати умови спікання аглошихти; бути поширеними і мати невисоку вартість; не вимагати складних прийомів і операцій по їх підготовці до використання.

У лабораторних умовах НМетАУ проведені дослідження для визначення впливу в’яжучих на міцність сирих окатишів, і вибору найбільш

оптимального. Обрані матеріали наступного типового складу, в%: бентоніт (Al_2O_3 - 16,55; K_2O - 0,92; SiO_2 - 52,30; Na_2O - 1,92; TiO_2 - 0,95; P_2O_5 - 0,12; CaO - 5,49; MgO - 3,03; Fe_2O_3 - 5,2; S - 0,36), каолін (SiO_2 - 46÷48; Al_2O_3+TiO_2 - 36÷39;Fe_2O_3 - 0,5÷0,9; H_2O – 14% і незначні домішки Mg, Ca, Na_2O, K_2O), рідке натрієве скло (SiO_2 – 30; Na_2O – 13; домішки Al_2O_3, SO_3 та CaO - 0,8; залишок – вода), гіпс природний (CaO – 32,56), крохмаль кукурудзяний - $(C_6H_{10}O_5)n$.

На тарілчастому лабораторному грануляторі проведено окомкування вихідної аглошихти наступного складу: концентрат (-1мм) - 1400 г; зворот (5-10 мм) - 400 г; марганцева руда (0-10 мм) - 350 г; паливо (коксик + антрацит) - 250 г. При використанні обраних сполучних, їх кількості, що вводяться понад 100% шихти без урахування води, становили близько 8%. При проведенні ряду дослідних спікань використовували торфгідроксидний, на заміну частини коксику. В якості вихідного (порівняльного) варіанту аглошихти був обраний наступний: марганцевий концентрат (-1мм) - 1400г (55,3%); зворот (5-10мм) - 400г (~ 15%); марганцева руда (0-10мм) - 350г (~ 14%); паливо (коксик + антрацит) - 250г (~ 10%); постіль з спеченого агломерату - 130г (~ 5,3%). Разом 2530 г (100%). Перед оґрудкуванням попередньо перемішаної аглошихти вводили понад 100% шихти 100г води. При приготуванні аглошихт дослідних складів в’яжучі вводили по черзі.

При вивченні впливу на міцність сирих окатишів обраних видів сполучних при постійному співвідношенні коксик/торф (1,6: 1,0) встановлено, що найбільш великі частки вихідної шихти (шматочки марганцевої руди +10 мм) при грануляції були найбільш імовірними центрами їх окатування іншими більш дисперсними компонентами вихідної шихти. Це призвело до значного розкиду оґрудкованого матеріалу за фракційним складом з переважанням дрібної фракції, що могло б призвести до зменшення порозності шару спікаємої шихти і зниження показників процесу агломерації. Тому в подальшому для поліпшення умов накочування вихідних компонентів і більш рівномірного їх розподілу в окатишах

(коксика, торфу, тонкодисперсного концентрату і сполучного) використовували фракцію (+8 мм).

Дослідження міцності дослідних окатишів показало наступне. Міцність окатишів-сирців після добової витримки на повітрі (+15ºС) визначали методом скидання з висоти 300 мм 5-8 разів. Найбільш міцними виявилися окатиші з добавками торфу гідроксидного. Встановлено, що показник міцності окатишів в залежності від виду сполучного знижувався в наступній послідовності: торф - 84%, рідке скло - 82%, бентоніт - 56%, каолін - 11%. Найменша міцність окатишів відповідала шихті з крохмалем (близько 7%).

Слід очікувати, що зближення частинок, збільшення міжчасткових контактів компонентів, що досягаються при огрудкування вихідної аглошихти, призведе до активізації їх взаємодії при спіканні. Для підтвердження обґрунтованості обраного сполучного використані дані з роботи [11]. При проведенні досвідчених спікань агломерату з використанням відсіву збагачення марганцевої руди (-1мм) і марганцевої руди (0-10) при їх співвідношенні 4: 1, при введенні в аглошихту торфу гідроксидного і суміші найбільшу ступінь окомкування одержано при введенні 6% реагенту торфгідроксидний.

Результати дослідження міцності дослідних спеків підтверджують позитивний вплив заміни коксика частиною торфом гідроксидним при спільному введенні в вихідну шихту перед її оґрудкування тонкодисперсних марганцевих концентратів та сполучного компонента. Підвищення показників процесу і металургійної цінності агломерату обумовлено зміною механізму спікання, яке пов'язане з різною реакційною здатністю вуглецю коксика і паливних складових теплової деструкції торфу, що приводить до розширення зони високотемпературного спікання і до утворення оптимальної кількості рідкої оксидної фази, яка бере участь у створенні досить міцного спека.

У промислових умовах діючих аглофабрик, які виробляють залізорудний і марганцевий агломерати, зниження витрат природних

ресурсів і підвищення енергоефективності виробництва, на нашу думку, може бути досягнуто на основі наведених нижче факторів і використання технологічних рішень.

ВИСНОВКИ

1. Зміна за останні роки хімічного, мінералогічного та гранулометричного складу марганцевих концентратів призвела до зниження якості агломерату та показників його виробництва. Досвід виробництва марганцевих феросплавів в потужних закритих або герметичних електропечах свідчить, що підвищення кількості дрібних фракцій (<5 мм) в шихтових матеріалах призводить до порушення стабільності режиму плавки, підвищення питомих витрат сировини і електроенергії. Промисловий досвід виробництва марганцевого агломерату показує, що відомі технологічні пропозиції не забезпечують зростання продуктивності агломашин і необхідних характеристик міцності властивостей офлюсованного марганцевого агломерату.

2. Агломерат повинен мати високу міцність, кускуватість, пористість і значну відновлюваність при заданому хімічному складі. Однак використання низькосортних марганцевих концентратів в агломераційному процесі обмежується їх фізичними, фізико-хімічними властивостями і вмістом шкідливих домішок. Аналіз фізико-хімічних властивостей концентратів 2-го сорту збагачення марганцевих руд Покровського ГЗК показує, що характерна для них зернисто-піщана структура не забезпечує досить високу комкуємість аглошихти і не дозволяє при проведенні її грануляції отримати необхідний гранулометричний склад і міцність гранулюємого матеріалу.

3. У лабораторних умовах НМетАУ випробуваний реагент торфгідроксидний при отриманні агломерату з шихти, що містить концентрат 2-го сорту фракції 0-1мм збагачення марганцевої руди. Шихта для агломерації складалася: концентрат 2-го сорту -73,53%; коксик - 7,35%; РТГ (реагент торфгідроксідний) - 4,41%; повернення - 14,71%. Якість отриманого агломерату: вихід придатного - 81,3%; міцність на удар - 3,0%; міцність на стирання - 1,5%; хімічний склад готового агломерату: $Mn_{заг.}$ - 28,72%, С - 0,91%. При використанні в якості сполучного інших матеріалів (ССБ, розчин

борошна, бентоніт і ін.) високих показників механічної міцності і підвищення вмісту $Mn_{заг.}$ не відзначено.

4. При фрактографічному аналізі спечених зразків виявлена тонка структура зламу. Структура поверхні руйнування характеризується ямковою мікробудовою. У локальних обсягах на ділянках, що представляють собою перешкоди для безперервності деформації, зароджуються мікропорожнечі. При збільшенні напруги мікропорожнечі ростуть, зливаються, що призводить до повного руйнування з утворенням на зламі заглиблень у вигляді ямок, з'єднаних між собою перемичками. Різний розмір ямок свідчить про різнозернистість структури, яка пов'язана з різною дисперсністю вихідних матеріалів суміші. Торф пов'язує як великі зерна (ямки) розміром 300...450 мкм, так і дрібні зерна (лунки) розміром 2,4...3,2 мкм, що призводить до підвищення міцності отриманого агломерату.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Марганец. Гасик М.И. – М.:Металлургия. – 1992. - 608 с.

2. Никопольский марганцево-рудный бассейн / Главный редактор А.Г.Бетехтин. – М.: Недра, 1964 – 535 с.

3. Марганцевые руды Украины. Коллективная монография авторов: Е.Ф.Шнюков, Г.Н.Орловский, В.Т.Погребной, В.А.Хмелевский, Э.А.Янчук. Отделение морской геологии и осадочного рудообразования ЦНПМ НАН Украины. Киев, Наукова думка, 1983. – 173 с.

4. Е.С. Базилевская. Химико-минералогическое исследование марганцевых руд (Никопольский бассейн и конкреции Тихого океана). Труды ГИН АН СССР, вып. 287. Изд-во «Наука». М., 1976. 95 с.

5. https://www.marketing-services.ru/imgs/goods/760/rynok_ferromarganca.pdf

6. https://www.world-mining-data.info/wmd/downloads/PDF/WMD2020.pdf

7. Величко А.Г. Теоретические основы процессов и технологии среднеуглеродистого ферромарганца: монография / А.Г. Величко, Ду Юньшен, М.И. Гасик – Днепропетровск: Национальная металлургическая академия Украины, 2016. – 259 с.

8. Куцін В.С., Величко О.Г., Камкіна Л.В., **Мяновська Я.В**., Ду Юньшен. Зниження вмісту фосфору у марганцевих сплавах при окислювальній обробці. // Системні технології. -№5 (118). -2018. -С.196-204.

9. С.П. Шуваев. Ю.С. Пройдак, М.И. Гасик. Рентгеноструктурное исследование марганцевых концентратов обогащения сырой руды и шлама отработанного шламонакопителя методом интенсивной мокрой магнитной сепарации // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2017. - № 4. – С. 13-18.

10. Шуваєв С.П., Гасик М.І., Шутов В.Ю., Кабакова Н.Г., Гребенюк Л.З. Дослідження складу і властивостей марганцевих шламів та методів їх збагачення. // Тези науково-технічної конференції «Розвиток технології та

суспільства». ДВНЗ «Криворізький національній технічний університет». м. Кривій Ріг, 24-26 травня 2017 р. - С. 384.

11. Козлов В.А., Угрюмова Л.Є., Бобир О.В. Термическое разложение MnO_2 в присутствии V_2O_5. / Тезисы докладов V Всесоюзного совещания «Металлургия марганца». 10-12 сентября 1991 г. - С. 46-47. НЗФ (г. Никополь), АН СРСР, ИМЕТ им. А.А.Байкова

12. Лановецкий С.В. Исследование процесса нанесения пленок диоксида марганца на танталовую подложку. // Химическая промышленность. - 2010. - №11. - С. 6-10.

13. Manganese Ore Thermal Treatment Prior to Smelting. Yakov Gordon, Johannes Nell, Yury Yaroshenko. TIM'2018. DOI: 10.18502/keg.v3i5.2656

14. Пирогов Б.И., Пирогова В.В. Минералогическое исследование железных и марганцевих руд. - М.: Наука, 1973. - 214 с.

15. С.П. Шуваев, Ю.С. Пройдак, М.И. Гасик. Рентгеноструктурное исследование марганцевых концентратов обогащения сырой руды и шлама отработанного шламонакопителя методом интенсивной мокрой магнитной сепарации // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2017. - №4. – С. 13-18.

16. С.П. Шуваев, М.И. Гасик, А.В. Жаданос, А.С. Сальников, Ю.Н. Бортников. Рентгеноспектральный микроанализ минеральной структуры и химического состава марганцевого агломерата с применением в аглошихте концентрата высокоинтенсивной магнитной сепарации шламов обогащения марганцевой руды // Сучасні проблеми металургії. Наукові вісті. - № 20. - 2017. – С. 102-110.

17. Берг Л.Г. Введение в термографию. - М.: Изд-во АН СССР, 1969. - 395 с.

18. Kamkina, L.V., Yakovlev, Yu.M. Physicochemical similarity of steel melting processes. // Izvestia Akademii nauk SSSR. Metally. – 1995. - № 1. - P. 9–13

19. Металлургия марганца Украины. / Величко Б.Ф., Гаврилов В.А., Гасик М.И., Грищенко С.Г. и др. - Київ: Техніка, 1996. - 472 с.

20. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. / Гасик М.И., Лякишев Н.П. // СП Интермет Инжиниринг, 1999. - 764 с.

21. Оптимизация технологических параметров агломерации /А.Г.Ященко, С.Г.Грищенко, Е.М.Мангатов, В.М.Сиваченко, И.Г.Кучер, А.А.Чайченко // Сб. АН СССР. “Теория и практика металлургии марганца”. - М.: Наука, 1990. – С. 135-140.

22. Освоение технологии производства агломерата с уплотнением аглоспека. / В.М. Сиваченко, А.Г. Ященко, В.Я. Щедровицкий, Н.Д. Черняев, В.П. Маляренко // Сталь. – 1990. - № 11. – С.45-47.

23. Освоение технологии производства агломерата с рекристаллизующим отжигом аглоспека. /А.Г. Ященко, В.М. Сиваченко, Н.Д. Черняев, И.Г. Кучер, Н.М. Москалева // Сталь. – 1990. - № 12. – С.38-41.

24. Утков В.А. Высокоосновной агломерат. - М.: Металлургия, 1977. - 156 с.

25. Гамаюнов Н.И., Косов В.И., Масленников Б.И. Ионообменные процессы и электрокинетические явления в набухающих природных и синтетических ионитах. - Тверь, 1997. - 156 с.

26. Лиштван И .И., Капуцкий Ф.Н., Янута Ю.Г., Абрамец А.М. и др. Гуминовые кислоты: взаимодействие с ионами металлов, особенности структуры и свойств металлогуминовых комплексов // ХИВУР. Т. 14. № 4. - С. 391-397.

27. Офицеров Е.Н., Рябов Г.К., Убаськина Ю.А., Климовский А.Б., Фетюхина Е.Г. Кремний и гуминовые кислоты: Моделирование взаимодействий в почве. / Известия Самарского научного центра Российской академии наук. - Т. 13. - №4(2). - 2011. - С. 550-557.

28. **Мяновская Я.В.,** Пройдак Ю.С. Подготовка и спекание мелкофракционного окисно-зернистого марганцевого концентрата. // Сучасні проблеми металургії. - №18. - 2015. - С. 30-42.

29. Пройдак Ю.С., **Стовба Я.В**., Камкина Л.В., Гогенко О.А., Гечу К.Н. Выбор рационального состава шихты и способа подготовки с целью повышения использования в металлургическом переделе при получении марганцевих сплавов низькосортного концентрата. // Series: Monografie. -№ 40. “New technologies and achievements in metallurgy, material engineering and production engineering”. Czestohowa, 2014. - С. 98-104.

30. Бобрицька Л. О. Значення пластичної міцності в технології вологої грануляції / Л.О. Бобрицька // Зб. наук. праць співробітників НМАПО ім. П.Л. Шупика. – 2012. – Т. 21(3). – С. 531–536.

31. М.А. Равич Б.М., Окладников В.П. Связующие вещества в процессах окусковывания горнах пород. – М.: Недра, 1977. – 183 с.

32. Шварц А. Поверхностноактивные вещества. Их химия и технические применения / А. Шварц, Дж. Перри. – М.: Издательство ИЛ, 1953. – 550 с.

33. Хогмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах: пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.

34. Bulatovic S.M. Use of organic polymers in the flotation of polymetallic ores: a review. Miner Eng 1999;12(4):341-54.

35. Витюгин В.М. К вопросу оценки качества бентонитов для окомкования железорудных концентратов / В. М. Витюгин, Т. Н. Сомова // Бентониты. – М.: Наука, 1980. – С.165-169.

36. Композиции бентонита и полимера – новый вид связующего для железорудных окатышей /В.А. Горбачев, В.П. Бруев, Л.П. Вахрушев, Л.И. Воеводин и др. // Сталь. – 2003. - № 9. – С. 3-4.

37. Влияние состава и расхода комплексного связующего на металлургические свойства окатышей ОАО «Михайловский ГОК» / Д. Ю. Усольцев, А. В. Шаврин, Н. Н. Копоть [и др.] // Сталь. –2003. –№9. – С.35-37.

38. Теоретические основы механизма формирования качества сырых окатышей с полимерными добавками в составе комплексного связующего. /

Е. В. Беленко, Л. П. Вахрушев, Л. И. Воеводин [и др.] // Сталь. – 2005. – №2. – С.15-17.

39. Arbocel® Powdered Cellulose - A Unique Functional Filler for Capsules and Tablets : каталог / J.Rettenmaier & Söhne. – Rosenberg : Business Unit Pharma. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : http //www.jrspharma.com

40. Камкина Л.В., Бабенко А.В., **Мяновская Я.В.**, Турищев В.В., Токарев С.И. Опыт использования поверхностно активных веществ для повышения комкуемости мелкодисперсных материалов. // Теория и практика металлургии. - №1-2. - 2017. - С. 10-12.

41. Вайнштейн Р.М. Исследование и разработка технологии производства железорудных окатышей с целью замены бентонита органическим связующим [Текст] / Р.М. Вайнштейн: дис. канд. техн. наук. - Москва, 2004. - 124 с.

42. С.Н. Петрушов, Ю.В. Изюмов, И.И. Ровенский. Влияние органической добавки на прочность окатышей из различных концентратов. // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1994. - № 7. - С. 70-71.

Матеріали розділу опубліковано: [8], [28], [29].

РОЗДІЛ 3

ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ ВЗАЄМОДІЙ КОМПОНЕНТІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ СПІКАННЯ МАРГАНЦЕВОГО АГЛОМЕРАТУ З ВИКОРИСТАННЯМ В ШИХТІ ОКИСНО-ЗЕРНИСТОГО КОНЦЕНТРАТУ 2 СОРТУ ФРАКЦІЇ 0-10 мм

3.1 Термодинамічний аналіз рівноважного розподілення мінеральних складових між фазами в оксидно-силікатній системі при отриманні дослідного агломерату

Марганцеві руди Нікопольського марганцеворудного басейну мають відносно низький вміст марганцю і значну кількість порожньої породи − кварцового піску, складних за хімічним складом і властивостями глинистих мінеральних утворень. Марганцеву окисну руду збагачують по складній гравітаційно-магнітній схемі. Одержані марганцеві концентрати мають різну сортність та різноманітний фракційний склад, у тому числі велику частку тонкозернистої фракції, що обумовлює необхідність піддавати їх оґрудкуванню перед агломерацією.

Найбільш відомим освоєним промисловим способом окускування вітчизняної марганцеворудної сировини, який має розвиток в останнє десятиліття, є агломерація [1-4]. Основні положення агломераційних процесів були розроблені в різні періоди часу в наукових працях С.Т. Ростовцева, Л.А. Сігова, В.А. Шурхала, В.І. Коротіча, Г.Г. Єфіменка, С.І. Хітрика, А.Т. Хвічія, Д.А. Ковальова, С.Т. Войтанніка. Зміна за останні роки хімічного, мінералогічного та гранулометричного складу марганцевих концентратів призвела до зниження якості агломерату та показників його виробництва. Досвід виробництва марганцевих феросплавів в потужних закритих або герметичних електропечах свідчить, що підвищення кількості дрібних фракцій (<5 мм) в шихтових матеріалах призводить до порушення

стабільності режиму плавки, підвищення питомих витрат сировини і електроенергії. Кількість дрібниці в шихті в значній мірі визначається характеристиками міцності агломерату. Промисловий досвід виробництва марганцевого агломерату [2-6] показує, що в сучасних умовах відомі технологічні пропозиції не забезпечують зростання продуктивності агломашин при виробництві марганцевого агломерату і досягнення необхідних характеристик міцності марганцевого агломерату.

При агломерації марганцевих руд оксиди вихідної руди (MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4), є неміцними і їх відновлення, як показують розрахунки термодинамічних характеристик, починається при невисоких температурах: MnO_2 і Mn_2O_3 при ~ 200ºС, а Mn_3O_4 − при ~ 600°С, які здійснюються за реакціями:

$$2MnO_2 + CO = Mn_2O_3 + CO_2 \qquad (3.1)$$

ΔH = - 200,65 кДж/моль; ΔG = - 209,29 кДж/моль; $K_p = 1{,}27 \cdot 10^{23}$;

$$3Mn_2O_3 + CO = 2Mn_3O_4 + CO_2 \qquad (3.2)$$

ΔH = - 188,98 кДж/моль; ΔG = - 185,71 кДж/моль; $K_p = 3{,}19 \cdot 10^{20}$;

$$Mn_3O_4 + CO = 3MnO + CO_2 \qquad (3.3)$$

ΔH = - 52,82 кДж/моль; ΔG = - 84,56 кДж/моль; $K_p = 1{,}15 \cdot 10^{5}$.

Окислювання оксиду марганцю може відбуватись за реакцією:

$$2MnO + 2CO_2 + 0{,}5O_2 = Mn_2O_3 + 2CO_2 \qquad (3.4)$$

ΔH = - 750,37 кДж/моль; ΔG = - 500,74 кДж/моль; $K_p = 1{,}19 \cdot 10^{30}$.

В зоні інтенсивного нагріву при температурі вище 600°С MnO_2 також розкладається по реакції:

$$4MnO_2 = 2Mn_2O_3 + O_2 \qquad (3.5)$$

$\Delta H = 162,79$ кДж/моль; $\Delta G = -18,83$ кДж/моль; $K_p = 1,34 \cdot 10^1$.

Особливості кінетики наведених реакцій і їх наближення до термодинамічної рівноваги буде в значній мірі визначатися видом палива, його фракційним складом і характером розподілу в попередньо огрудкованих гранулах вихідної шихти. Однорідний за хімічним складом і міцності агломерат може бути отриманий тільки при точному дозуванні і при ретельному перемішуванні компонентів шихти.

Швидкість горіння вуглецю в шарі шихти, що залежить від питомої інтенсивності подачі в зону горіння кисню, яка, в свою чергу, визначається газопроникністю шару, що спікається, в значній мірі залежить від міцності сирих окатишів. Підвищення цього показника може бути досягнуто шляхом введення у вихідну шихту ефективного в'яжучого. Ці фактори, а також крупність початкових частинок і їх фізико-хімічні властивості і склад, вид палива і його кількість, в значній мірі визначають температури розм'якшення і плавлення частинок мінеральної основи шихти, кількість рідкої фази і час її існування і в підсумку міцність готового агломерату та продуктивність агломашини.

Аналіз діаграм стану систем $CaO\text{-}Fe_2O_3$ і $CaO\text{-}Mn_2O_3$ показує, що при спіканні марганцевого агломерату температурний інтервал протікання однотипних реакцій зміщується в область більш високих температур на 150-200°С.

Для визначення оптимальних параметрів процесу випалу продуктів збагачення марганцевої руди (температури, кількості відновника, складу газової фази) виконали термодинамічний аналіз системи Mn-P-Si-Fe-Ca-K-Na-H-C-O-N при використанні в якості відновника вуглецю. Розрахунок рівноважного складу зазначеної системи проводили з використанням комп'ютерної програми HSC Chemistry 5.11, вихідне газове середовище − повітря при тиску 0,1 МПа в інтервалі температур 400-1400 К.

В результаті термодинамічних розрахунків було встановлено [7, 8, 9], що при відсутності відновника в газовій фазі присутні тільки кисень, азот і пари води, а конденсована фаза представлена такими марганецьвмісними сполуками, як MnO_2, Mn_2O_3 та Mn_3O_4. Додавання відновника вносить зміни в рівноважний склад як газової, так і конденсованих фаз системи. Введення в шихту недостатньої кількості відновника призводить лише до часткового відновлення діоксиду марганцю з утворенням Mn_2O_3. При подальшому збільшенні кількості вуглецю, який додається, в конденсованій фазі поряд з Mn_2O_3 з'являється гаусманіт (Mn_3O_4), максимальна кількість якого спостерігається при додаванні 9,5% вуглецевого відновника. Подальше підвищення вмісту вуглецю в шихті призводить до утворення MnO в конденсованій фазі. Максимальний ступінь відновлення досягається при додаванні відновлювача в кількості 12 - 15%.

При оптимальній концентрації відновника в шихті вивчали вплив температури на ступінь відновлення марганецьвмісних з'єднань. Термодинамічні розрахунки показали, що при низьких температурах поряд з частково відновленим Mn_3O_4 присутній також оксид MnO. Рівноважний склад марганецьвмісних продуктів різко змінюється при підвищенні температури. При температурі 800-900 К відновний процес істотно активізується. У конденсованій фазі при цьому залишається лише незначна кількість Mn_3O_4, основна частина марганецьвмісних з'єднань представлена цільовим продуктом MnO.

3.2 Характеристика шлакових систем, що утворюються при спіканні марганцевої сировини

3.2.1 Аналіз рівноважного складу, стабільних при високих температурах в складних системах на основі MnO.

Одержана інформація щодо металургійних характеристик різної марганцевої сировини, а також шихт для виплавки марганцевих феросплавів

свідчить, що вони легкоплавкі і температури їх плавлення (1000-1200°С) [10] істотно нижче температури початку відновлення марганцю (1310°С) [11]. Отже, процеси шлакоутворення в технології сплавів марганцю значно випереджають за часом процеси відновлення заліза, марганцю і кремнію. У більшості випадків процеси виплавки сплавів марганцю по валовому речовому складу їх шихт можна розглядати як процес відновлення заліза, марганцю і кремнію з оксидних розплавів системи FeO-MnO-CaO-SiO_2-Al_2O_3. Елементи з розплавів зазначеної складної системи відповідно до термодинамічної міцності їх оксидів відновлюються в наступному порядку: залізо, марганець, кремній, алюміній і кальцій. У руднотермічних процесах виплавки феросплавів залізо починає відновлюватися в верхніх горизонтах печі, ще до розплавлення шихтових матеріалів. Відновлення ж марганцю і кремнію здійснюється з оксидів вже при розплавленні шихти. В цілому при відновленні складної за складом оксидної сировини по її розплавленні слід орієнтуватися на нормативний фазовий склад, стосовно рідких розплавів − на речовинний склад, обумовлений сполуками, стабільними при високих температурах.

Всі шлаки виробництва марганцевих феросплавів у першому наближенні можна віднести до потрійній системі MnO-CaO-SiO_2, так як сума цих оксидів становить 95%. Розрахунок рівноваги в гетерогенній системі MnO-CaO-SiO_2 проводили з використанням термодинамічних баз даних "HSC Chemistry 5.1" без урахування утворення розчинів і неідеальної поведінки компонентів. Розрахунок показав утворення наступних сполук, стабільних при високих температурах: MnO, $CaO{\cdot}SiO_2$, $2MnO{\cdot}SiO_2$, $3CaO{\cdot}2SiO_2$, SiO_2, $MnO{\cdot}SiO_2$, $3CaO{\cdot}SiO_2$, CaO. У розрахунках рівноваги системи MnO-CaO-SiO_2 досліджували вплив температури і основності на розподіл фаз [9]. Початкові розрахунки зроблені в інтервалі температур 1100-1450°С, результати яких представлені на рис. 3.1.

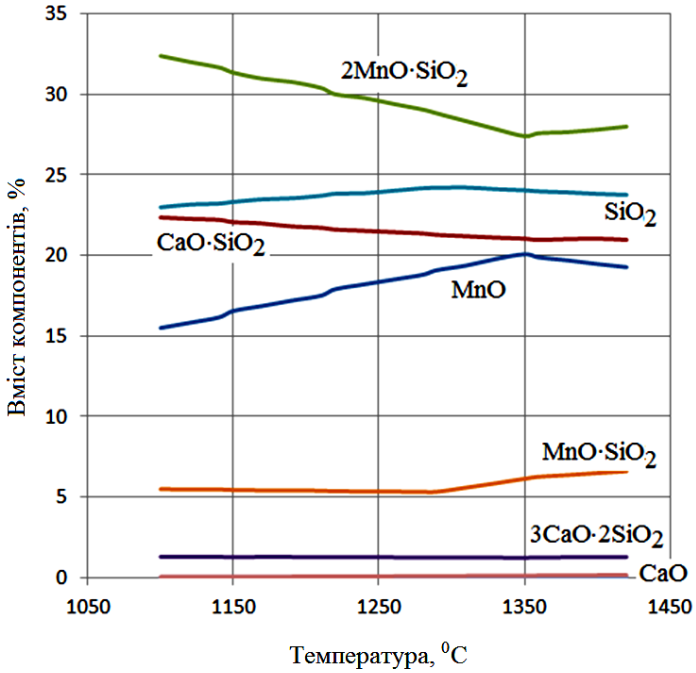


Рисунок 3.1. Вплив температури на рівноважний склад фаз, стабільних при високих температурах в системі MnO-CaO-SiO_2

Аналіз отриманих даних показав, що з підвищенням температури до 1350°C збільшується кількість вільного оксиду MnO за рахунок розпаду сполуки 2MnO·SiO_2, а вище температури 1350°C напрямок кривих, що відповідають за ці сполуки, змінюється. Подальші розрахунки були проведені при постійній температурі (1350°C) з метою більш детального аналізу впливу основності на рівноважний склад фаз (рис. 3.2).

Встановлено, що збільшення основності при постійній кількості оксиду марганцю в потрійній системі MnO-CaO-SiO_2 призводить до зниження з'єднань, що містять MnO, зокрема 2MnO·SiO_2 і MnO·SiO_2, та збільшення вільного оксиду MnO, що має полегшувати відновлення марганцю. Збільшення основності призводить до виключення вільного оксиду SiO_2, який переходить в з'єднання з CaO, такі як CaO·SiO_2, 3CaO·2SiO_2, а після збільшення основності від 0,6 з'являються помітні кількості оксиду 3CaO·SiO_2.

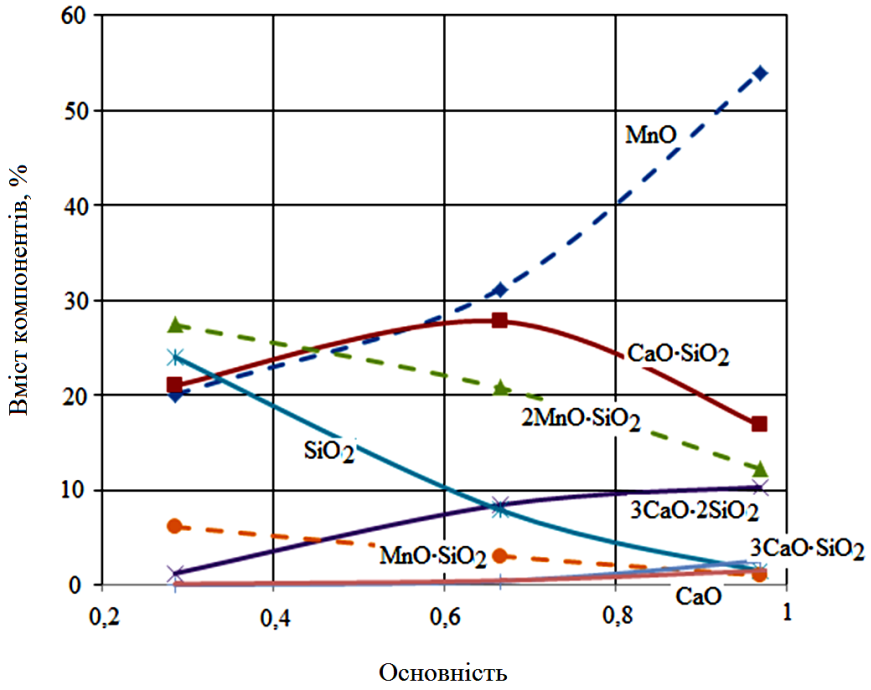
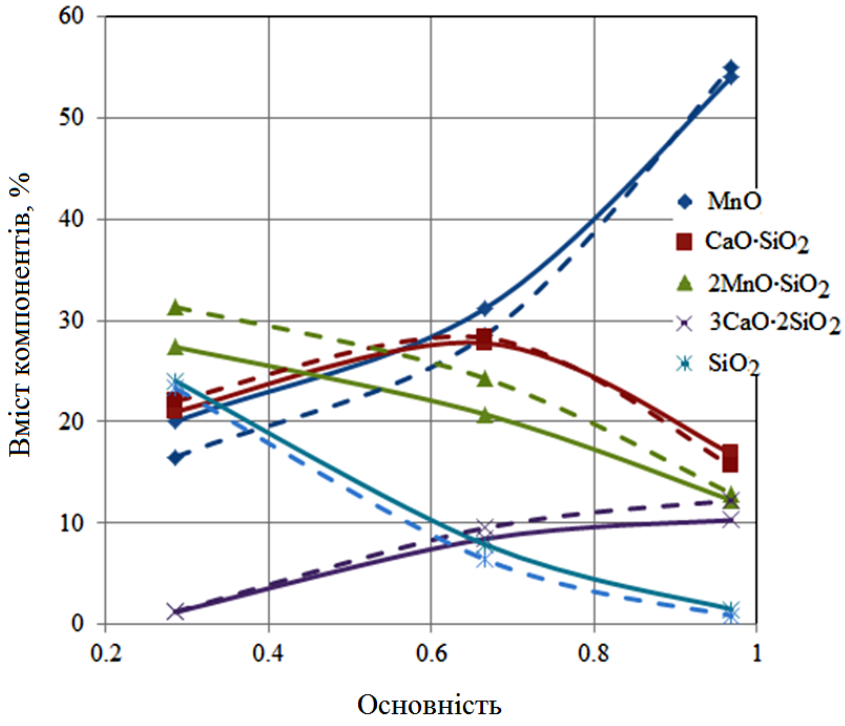


Рисунок 3.2. Зміна рівноважного складу фаз в системі MnO-CaO-SiO_2 в залежності від основності шлаку при температурі 1350°С та вмісті MnO 48%

На кривій зміни рівноважного складу фази $CaO·SiO_2$ спостерігається максимум при основності 0,6-0,7, подальше збільшення основності призводить до зниження вмісту $CaO·SiO_2$, що в свою чергу збільшує вміст вільного оксиду MnO. Змінення рівноважного складу фаз в системі MnO-CaO-SiO_2 в залежності від основності шлаку при різній температурі показано на рис. 3.3.

Вплив температури на зміну складу фаз незначний. Помітний вплив температури спостерігається тільки для систем з низькою основністю і для фаз MnO, $2MnO·SiO_2$. Як говорилося раніше, з підвищенням температури аж до температури 1350°С збільшується кількість вільного оксиду MnO за рахунок розпаду сполуки $2MnO·SiO_2$.



пунктирні лінії − 1150°С, суцільні − 1350°С

Рисунок 3.3. Зміна рівноважного складу фаз в системі MnO-CaO-SiO_2 в залежності від основності шлаку при різній температурі

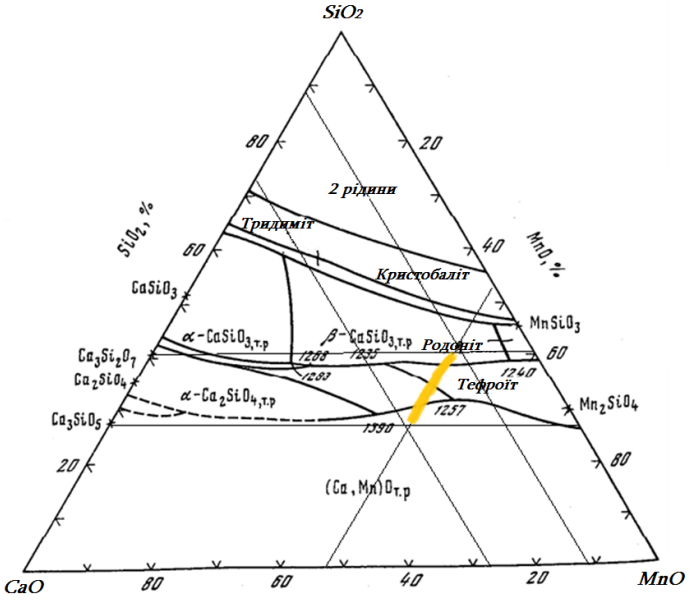


Рисунок 3.4. Діаграма стану потрійної системи MnO-CaO-SiO_2 (виділене поле відповідає вмістам досліджуваних складів шихт)

Шлаки з відношенням $(MnO+CaO)/SiO_2 > 1$, згідно потрійній діаграмі (рис. 3.4), мають низьку температуру ліквідус, що обумовлює розшарування на розплав і відновник при веденні відновних процесів. Для шлаків, насичених кремнеземом (див. рис. 3.4, лівий кут діаграми), температура ліквідус набагато вище, що забезпечує повне відновлення вільного кремнезему, збереження тісного і розгалуженого контакту відновник−оксид і перешкоджає коагуляції шлакових частинок.

Крім трьох оксидів MnO, SiO_2 і CaO, так само складовими феросплавних шлаків є Al_2O_3 і MgO, для визначення впливу кожної складової були досліджені системи $MnO-SiO_2-CaO-Al_2O_3$ і $MnO-SiO_2-CaO-Al_2O_3-MgO$. Добавка в потрійну систему $MnO-SiO_2-CaO$ четвертого компонента Al_2O_3 призводить до появи складної сполуки, що містить Al_2O_3, зокрема $3CaO·Al_2O_3·3SiO_2$ (рис. 3.5).

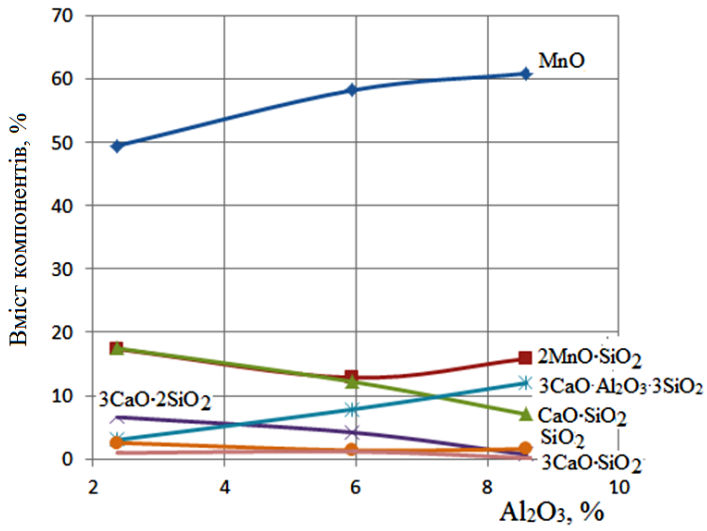


Рисунок 3.5. Зміна рівноважного складу фаз в системі $MnO-SiO_2-CaO-Al_2O_3$ в залежності від вмісту Al_2O_3 при температурі 1350°C, основності 0,67, вміст MnO 48%

Добавка в четвертну систему $MnO-SiO_2-CaO-Al_2O_3$ п'ятого компонента MgO призводить до того, що MgO в подвійних з'єднаннях CaO з SiO_2 заміщає CaO і можливе утворення сполук $MgO·SiO_2$ і $2MgO·SiO_2$. В системі з'являються помітні кількості вільного оксиду кальцію (рис. 3.6).

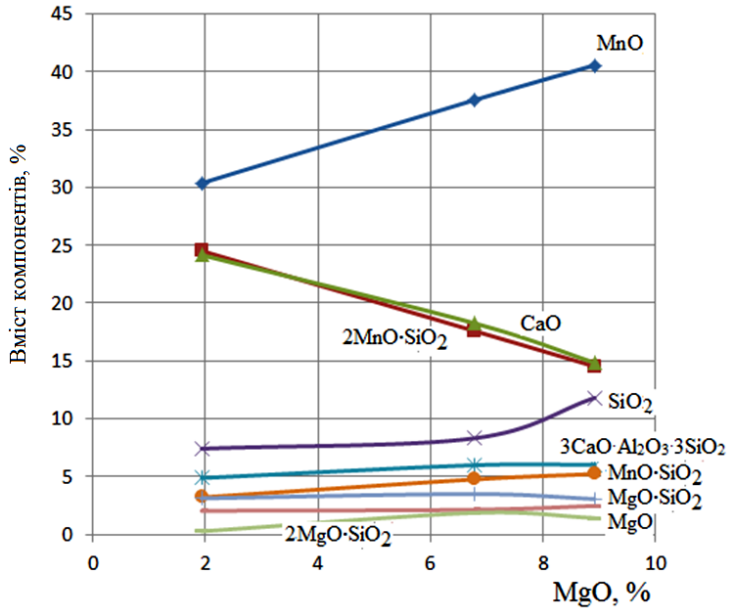


Рисунок 3.6. Зміна рівноважного складу фаз в системі $MnO-SiO_2-CaO-Al_2O_3-MgO$ в залежності від вмісту MgO при температурі 1350 ^{0}C, основності 0,67 і вмістах MnO 48% і Al_2O_3 6%

Підвищення вмісту MgO в шлаку вище 7% призводить до розкладання подвійних сполук MgO з SiO_2, що в свою чергу призводить до підвищення вмісту вільного оксиду SiO_2, це має полегшувати відновлення даного оксиду, тому для шлаків виробництва силікомарганцю можливе підвищення MgO вище 7%.

3.2.2 Змінення в’язкості шлакових систем в залежності від їх складу.

В'язкість шлаку у виробництві феросплавів має суттєвий вплив на швидкість і повноту відновних реакцій, визначає розмір корольків металу, що залишаються в шлаку. Експериментальним шляхом [12] для шлаків, що містять MnO, SiO_2, CaO, Al_2O_3 і MgO в широкому діапазоні їх значень, визначили в'язкість в інтервалі 1100-1450°C. Змінення в’язкості в залежності від основності, кількості MgO та Al_2O_3 у вигляді відповідних графічних залежностей представлені на рис. 3.7. При обговоренні встановлених залежностей пов’язували їх з результатами моделювання рівноважного

складу фаз та змінення кількості фаз при зміні вихідного складу оксидної системи та температури [3-5].

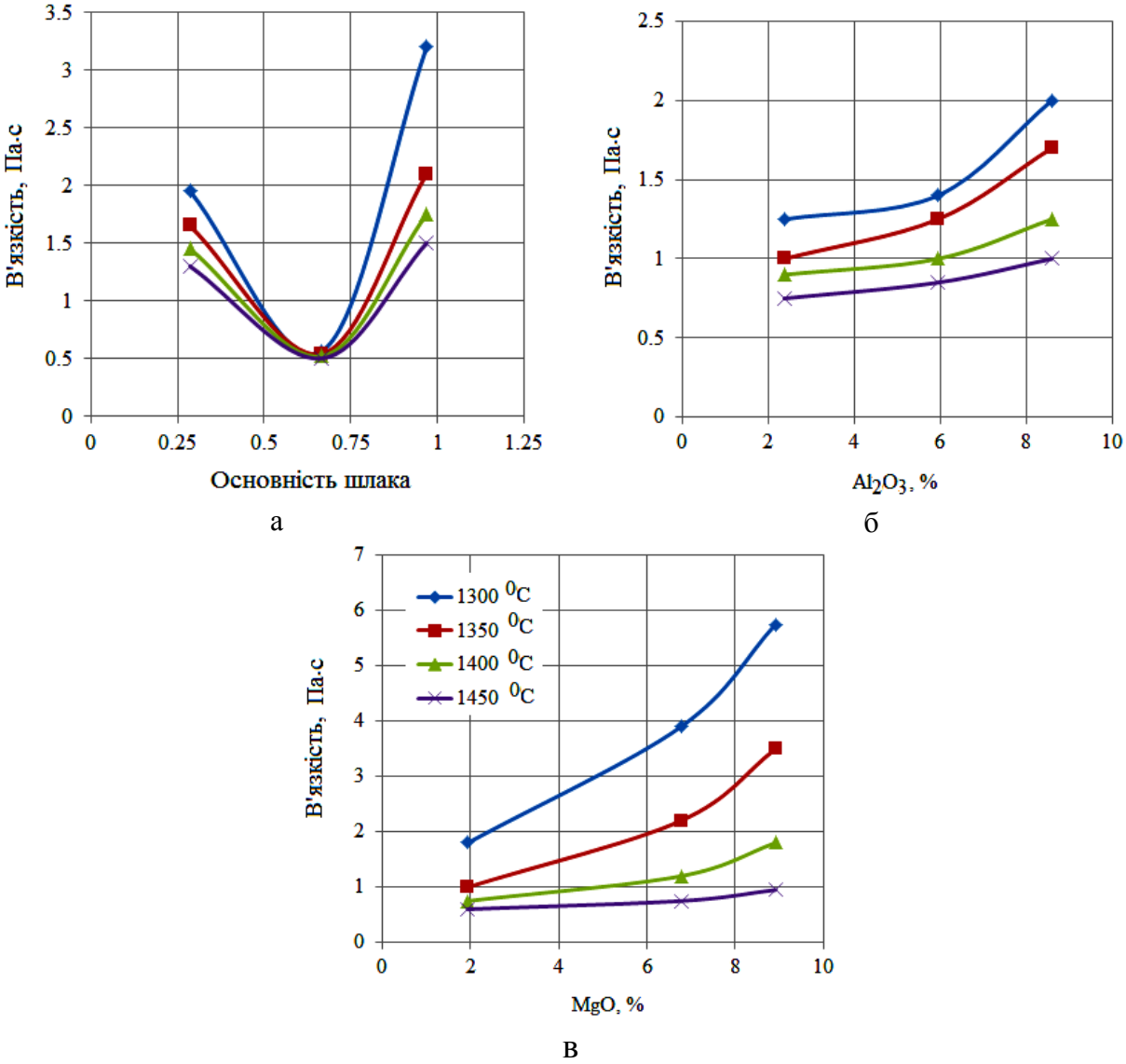


Рисунок 3.7. Ізотерми в'язкості шлаків $MnO-SiO_2-CaO$ (а), $MnO-SiO_2-CaO-Al_2O_3$ (б), $MnO-SiO_2-CaO-Al_2O_3-MgO$ (в) при різних температурах

Для системи $MnO-SiO_2-CaO$ в досліджуваному інтервалі температур мінімальну в'язкість мають шлаки, основність яких становить 0,4-0,8 (див. рис. 3.7, а), що пов'язано, швидше за все, із з'єднанням $CaO \cdot SiO_2$. Як видно з рис. 3.3 цій основності відповідає максимальна кількість даного з'єднання.

Для системи $MnO-SiO_2-CaO-Al_2O_3$ зростання Al_2O_3 з 2 до 9% призводить до деякого збільшення в'язкості шлаку при 1300°С, однак зі

зростанням температури вплив вісту Al_2O_3 на величину в'язкості істотно слабшає. Так, вміст Al_2O_3 в шлаках безфлюсової плавки вуглецевого феромарганцю має перебувати в межах 3-5%.

Для системи $MnO\text{-}SiO_2\text{-}CaO\text{-}Al_2O_3$ зростання вмісту MgO з 2 до 9% призводить до суттєвого підвищення в'язкості шлаку. Зі збільшенням температури цей вплив помітно послаблюється. Раціональний вміст MgO в шлаках виробництва силікомарганцю має перебувати вище 7%. У реальних шлаках безфлюсової плавки вуглецевого феромарганцю вміст MgO знаходиться в межах 2-3%.

Таким чином, термодинамічними розрахунками показано, що підвищення кількості вільного оксида марганцю пов’язано з визначеним значенням основності, досягнення якого забезпечує переважне зв’язування кремнезема у з’єднання $3CaO\cdot SiO_2$. Значний вплив на вміст MnO має кількість вуглецю в системі. Крім того, співвідношення оксидів в системі впливає на величину в’язкості. При відновленні складної за складом оксидної сировини по її розплавленні слід орієнтуватися на нормативний фазовий склад, стосовно рідких розплавів − на речовинний склад, обумовлений сполуками, стабільними при високих температурах, визначення яких здійснюється на основі термодинамічних розрахунків.

Одержані результати термодинамічного моделювання розподілу фаз у системі метал–шлак–газ відзначають вплив температури в інтервалі 900-1300°С на процес одержання та стабільні фази марганцевого агломерату. Встановлено, що при вмісті 9…11% вуглецю у вихідній шихті марганець знаходиться переважно у вигляді моноксиду й значної кількості силікатів марганцю немає, що має значення при використанні дослідного агломерату при виплавці силікомарганцю.

3.3 Відпрацювання параметрів виробництва агломерату АМНВ-2Г з концентрату марганцевого окисно-зернистого 2 сорту фр. 0-1мм з використанням реагенту торфу гідроксидного РТГ в умовах АТ «НЗФ»

Зниження матеріаломісткості та енергоємності при виробництві марганцевих феросплавів тісно пов'язане з вдосконаленням схем підготовки і окускування марганцевої сировини. Марганцева руда збагачується з застосуванням різних методів: гравітаційного, магнітного, флотаційного в різному їх поєднанні [1, 3, 4].

Змінення за останні роки хімічного, мінералогічного та гранулометричного складу марганцевих концентратів призвело до зниження якості агломерату і показників його виробництва. Досвід виробництва марганцевих феросплавів в потужних закритих або герметичних електропечах свідчить, що підвищення кількості дрібних фракцій (<5 мм) в шихтових матеріалах призводить до порушення стабільності режиму плавки, підвищення питомих витрат сировини і електроенергії. Кількість дрібниці в шихті в значній мірі визначається характеристиками міцності агломерату.

Промисловий досвід виробництва марганцевого агломерату [2 - 6] показує, що в сучасних умовах недоліком є те, що відомі технологічні пропозиції не забезпечують зростання продуктивності агломераційних машин при виробництві марганцевого агломерату і необхідних характеристик міцності офлюсованого марганцевого агломерату.

На цей час відомі способи спікання офлюсованого марганцевого агломерату, що має підвищену механічну міцність і високу вологостійкість. Особливістю технології є використання в агломераційну шихту обпаленого при 1600-1800°С доломіту і застосування обпаленого доломіту при виробництві офлюсованного марганцевого агломерату [4, 5]. Недоліком даних заходів є значне ускладнення технологічної лінії агловиробництва і збільшення енергетичних витрат на 350 кг у.п./т доломіту. Крім того, виробництво високоосновного марганцевого агломерату зумовлює

необхідність введення до складу аглошихти високоякісного марганцевого концентрату з вмістом кремнезему менше 10%.

На базі НЗФ [7, 8] були проведено дослідження по спіканню агломерату з використанням концентрату марганцевого окисно-зернистого 2 сорту фр. -1мм та реагенту торфу гідроксидного. Прийом матеріалів здійснювався через північний ротор вагоноопрокидувача з подальшим транспортуванням в засік №13 ССМ-2.

Приймання і транспортування концентрату марганцевого окисно-зернистого 2 сорту фр. 0-1мм пройшли без зауважень. Вхідний контроль прийнятих матеріалів, наступний: вміст марганцю у марганцевому концентраті 2 сорту фракції 0-1мм Mn = 33,3%, вологість РТГ W^d = 22,4%, зольність реагента A^d = 24,5%.

З прийнятих матеріалів в засіку №13 за допомогою грейферного дозування була приготовлена суміш у співвідношенні: одна частина реагенту до трьох частин окисно-зернистого концентрату. Виходячи з насипних ваг матеріалів (0,8 і 1,5 т/м^3) співвідношення склало 1:5,625. Приготовлена суміш протягом доби була двічі усереднена шляхом перемішування в засіку.

Подача приготовленої суміші з концентрату та РТГ в КШБ здійснювалася через самохідний бункер № 12. Транспортування по перевантажувальним вузлах і завантаження в бункера КШБ проходило без зауважень. Виробництво агломерату здійснювалося в два етапи на агломашині №4 та на аломашинах № 4 і 2. Хімічний аналіз отриманого агломерату за період спікання АМНВ-2Г з використанням реагенту торфу гідроксидного представлений в таблиці 3.1.

Витрати компонентів для одержання агломерату здійснювали по шихтовці, яка зазначена в таблиці 3.2 з наважкою вапняку 99 кг/т агломерату.

Таблиця 3.1. Хімічний аналіз дослідного агломерату АМНВ-2Г при відпрацюванні технології спікання

№ проби	Хімічний склад, %									Міцність, %	Розсів, фр. -5 мм, %
	Mn	SiO_2	CaO	Fe	C	P	Основ-ність	ВПП	MgO		
5*1	40,2				0,5			2		68,7	19,8
5*2	41,1				0,4			0,3		77,7	8,5
6*1	40,2	22,7	6,5	3,2	0,5	0,19	0,38	2	2,2		
6*2	41,1	22,4	6,5	3,7	0,4	0,2	0,39	0,3	2,1		
6*3	40,5	24,2	6,7	3,7	0,5	0,18	0,35		1,8	78,9	10
6*4	40	23,5	6,8	3,5	0,3	0,2	0,38		2	78,6	11,6
6*5	39,1	23,6	7,1	3,9	0,4	0,17	0,4		2,2		

Таблиця 3.2. Склад аглошихти на одержання дослідного агломерату АМНВ-2Г з використанням окисно-зернистого концентрату 2 сорту фр.0-1мм

Матеріал	Вміст Mn, %	1 етап		2 етап	
		т	Витрати кг/т агл.	т	Витрати кг/т агл.
Марганцевий концентрат 1 сорту	45,5	113	330	177	204
Окисно-зернистий концентрат 2 сорт фр. 0-1 мм	33,3	214	770	457	794
Карбонатий концентрат	30			114	136
Суміш (РТГ+ок.-зерн. конц. 2 сорту), співвідношення (1:5,625)		88 (13,3+74,7)		354 (53,4+300,6)	
Реагент торф гідроксидний		13,3	46	53,4	48
Вапняк		26	99 (70)	55	70
Аглопаливо		35	119	83	109
Зворот		175		287	
Усього задано, т		476		1195	
Одержано агломерату, т		**270**		**716**	
Розрахункова кількість агломерату, т		291		740	
Втрати, %		**7,2**		**3,2**	

Включення подачі виконали з розрахунковим навантаженням 80 т аглом./год. з наважкою аглопалива 7,5% і звороту 30 т/год. При подачі суміші з бункера №16 здійснювали зрошення матеріалу на стрічковому дозаторі. На збірний конвеєр суміш реагенту вкладалась зверху на концентрат 1 і 2 сорту фр. 0-1 мм. У барабані окомковувачі використовувалося зрошення водою аглошихти. При спіканні було відзначено заплавлення верхнього шару

агломерату. Температура запалювання була знижена з 1050 до 950-1000^{0}С. Висота шару знижена з 380 до 340 мм. Швидкість аглоленти 1,6-1,7 м/хв. При цих умовах відзначено зниження температури в колекторі напівчистого газу до 74 -90^{0}С, зниження температури газів, що відходять перед ексгаустером до 64^{0}С. Розрядження в колекторі напівчистого газу склало 825-930 кг/м^2. Для усунення заплавлення верхнього шару агломерату наважка аглопалива була знижена до 7%. На параметри процесу дана дія практично не вплинула. У розвантажувальній частині агломашини злам пирога агломерату мав темний вигляд, з хаотичними вогнищами зон горіння палива. За характером дроблення пирога було візуально видно недолік палива в шихті.

Після двох годин роботи наважка вапняку флюсового була знижена до 70 кг, так як рівень шихти в бункері повернення збільшувався, було змінено навантаження подачі звороту в аглошихту з 46 т аглом./год. на 70 тн аглом./год. Наважка аглопалива збільшена до 7,5%. При температурі запалювання 1000^{0}С, висоті шару 340 мм, швидкості аглоленти 1,9 м/хв, температура в колекторі напівчистого газу збільшилася до 101-118^{0}С. Розрядження знизилося до 750-850 кг/м^2. Продуктивність агломашини склала 36-42 т/год, вихід звороту склав 64%. Матеріальний баланс за 1 етап виробництва АМНВ-2Г вказано в таблиці 3.2.

Введення карбонатної руди дозволило збільшити зернистість аглошихти, що подавлась. Наважка аглопалива була збільшена до 8,5% при подачі на агломашину № 4 і збільшена до 8% при подачі на агломашини № 4 та №2. Вода на зрошення в барабан окомковувач не подавалась. Спікання здійснювалось при висоті шару шихти 340-350 мм, швидкості 1,6 м/хв, температурі запалювання 1000^{0}С. При даних параметрах відмічено підвищення температури в колекторі напівчистого газу до 120-130 ^{0}С по агломашин №4, 100-115^{0}С по агломашині №2. Розрядження в колекторі напівчистого газу по агломашині № 4 зменшилось до 730-870 кг/м^2, на агломашині №2 розрядження становило 850-900 кг/м^2. Різниця в параметрах

пояснюється відмінністю в конструкції колосникових решіток зазначених агломашин.

У розвантажувальній частинііі агломашин пиріг агломерату набув вигляду з вираженою зоною горіння перед гратами заввишки до 1/5 пирога, спостерігалася відсутність вогнищ горіння на зламі пирога агломерату. Проведені випробування агломерату, отриманого при даних параметрах роботи агломашини №4 відповідає пробі № 6*3, а роботи агломашин № 4,2 відповідає пробі №6*4. Продуктивність агломашин склала 60…66 т/год, вихід звороту склав 40% (287 т звороту на 716 т агломерату). Матеріальний баланс за 2 етап виробництва агломерату АМНВ-2Г вказано в таблиці 3.2.

Для визначення економічної ефективності від використання 70% концентрату марганцевого окисно-зернистого 2 сорту фракції 0-1мм та РТГ при виробництві агломерату АМНВ-2Г порівняли виплавку агломерату за базовою технологією та дослідним спіканням. Результати розрахунку представлені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3. Визначення ефективності дослідних спікань агломерату АМНВ-2Г

Матеріал	Вміст марганцю, %	База, на 1 т	Агломерат з 70% концерн-трату 2 сорту 0-1 мм на 1 т	Відхилення +/- від бази
Концентрат марганцевий окислений 1 сорт	45,5	0,163	0,204	+0,041
Руда ОНФ2С 0-50	35,5	0,474		не застосовували
Концентрат марганцевий 2 сорт 0-1мм	33,3		0,794	
Концентрат марганцевий 2 сорт ОГЗК	38,5	0,150		не застосовували
Руда ООКНФ 1 сорт 0-50 мм (карбонатна)	30	0,298	0,136	-0,162
Усього марганцевої сировини		1,085	1,134	+0,049
Вапняк		0,069	0,070	+0,001
ПШШС		0,072		не застосовували
РТГ		0	0,048	+0,048
Усього іншої сировини		0,141	0,118	-0,023
Усього задано		1,226	1,252	+0,026
Марганець в агломераті		38,33	38,33	

Економічна ефективність одержання дослідного агломерату АМНВ-2Г від використання 70% концентрату марганцевого 2 сорту фракції 0-1мм та РТГ досягнута за рахунок виключення зі складу вихідної марганцевої шихти руди ОНФ2С фракції 0-50мм та концентрату марганцевого 2 сорту ОГЗК, зменшенння кількості руди ООКНФ 1 сорту фракції 0-50 (карбонатна). Вміст марганцю у базовому агломераті та дослідному складає 38,33%.

Реагент торфгідроксидний може бути використаний для попереднього огрудкування концентрату марганцевого окисно-зернистого 2 сорту фр. 0-1мм. Отриманий в ході експерименту марганцевий агломерат задовольняє вимогам Технологічної інструкції та Стандарту підприємства по міцності і за хімічним складом. Продуктивність агломераційної машини склала 60…66 т/годину (80% існуючої продуктивності).

3.4 Дослідження впливу частки окисно-зернистого концентрату 2 сорту фракції 0-1 мм в складі аглошихти на показники спікання та якість дослідного агломерату АМНВ -2Г

Дослідно-промислові спікання агломерату і відпрацювання технології виробництва агломерату АМНВ-2Г з використанням в складі аглосуміші концентрату 2 сорту крупності 0-1 мм наступного хімічного складу за даними ЦЗЛ АТ НЗФ, мас. %: 33,3 - Mn, 26,2 - SiO_2, 2,2 - CaO, вологість 22,1%. Розсів концентрату по фракціям показав наступне:

фракція, мм	0-0,063	0,063-0,1	0,1-0,4	0,4-1,0	> 1,0
частка фракції,%	1,98	44,0	23,4	26,8	3,9.

Значна дрібнодисперсність окисно-зернистого концентрату обмежує його пряме застосування в агломераційній шихти без попередньої підготовки. Введення до складу аглошихти концентрату в кількості до 15% призвело до зниження продуктивності агломашини і міцності готового агломерату. Як відомо [13] оптимальні параметри агломераційного процесу зберігаються, якщо частка дрібно фракційного шламу відпрацьованого

шламонакопичувачах у складі шихти складає до 15 %. Наступні поетапні промислові дослідження авторів були спрямовані на зміну технологічних параметрів з метою збільшення продуктивності агломашини, а саме: зміна складу аглошихти, що забезпечує заданий хімічний склад агломерату; регулювання витрати палива; вибір оптимальної висоти шару аглошихти і швидкості руху аглоленти; визначення раціональної температури газів в колекторі і розрядження в вакуум-камерах. В результаті цих дій було досягнуто залучення у аглошихту шламу відпрацьованих шламонакопичувачів до 15%.

Авторами [7, 8, 14-19] встановлено, обґрунтовано та підтверджено експериментальними дослідженнями перспективність застосування реагенту торф гідроксидний (РТГ) у кількості 5…7% у вихідній шихті для виробництва марганцевого агломерату. Це дозволило збільшити до 50…70% використання дрібнодисперсного окисно-зернистого марганцевого концентрату 2 сорту фракції 0-1 мм у шихті за рахунок впливу РТГ на підвищення міцності утворених гранул оґрудкованої шихти з 1,62 до 3,27, на відміну від традиційних методів оґрудкування, шляхом рівномірного розподілення РТГ в шихті та зв’язування як крупних зерен розміром 300…450 мкм, так і мілких зерен розміром 2,4…3,2 мкм. Позитивний вплив РТГ на комкуємість дрібнодисперсних матеріалів зумовлений присутністю у складі реагенту гумінових речовин, які мають характерну високу реакційну здатність утворювати міцні зв’язки з молекулами речовин, які включені в кристалічну структуру мінералів. Застосування розробленого способу окомкування сприяло залученню у процеси огрудкування більшої кількості дрібних продуктів видобутку та збагачення сировини для вирішення задач зменшення використання імпортованих сировинних матеріалів та вирішення екологічних проблем довкілля.

В наших дослідженнях [8] встановлено позитивний вплив реагенту торфу гідроксидного на формування міцних гранул за рахунок рівномірного

розподілу РТГ серед часток оксидної частини аглосуміші, що показано результатами фрактографічного дослідження.

В умовах аглоцеху АТ НЗФ з використанням оґрудкованого в складі аглосуміші окисно-зернистого марганцевого концентрату 2 сорту фракції 0-1 мм було здійснено спікання марганцевого агломерату АМНВ-2Г.

Таблиця 3.4. Хімічний склад і міцність дослідних агломератів

№ зразку	Хімічний склад,%								Міцність
	Mn	SiO_2	CaO	Fe	C	P	Основність	MgO	
1	40.2	22.7	6.5	3.2	0.5	0.19	0.38	2.2	78.3
2	41.1	22.4	6.5	3.7	0.4	0.2	0.39	2.1	77.7
3	40.5	24.2	6.7	3.7	0.5	0.18	0.35	1.85	78.9
4	38,8	23.5	6.8	3.5	0.3	0.2	0.38	2	78.6
5	39.1	23.6	7.1	3.9	0.4	0.17	0.4	2.2	79.1

Для поліноміального опису агломераційного процесу [19] скористалися трьох факторним планом Боксу-Бенкіна (центральне композиційне ортогональне планування другого порядку для трьох факторного експерименту). Нумерацію факторів вибирали наступну: вміст вапняку – X_1; вміст твердого палива – X_2; вміст концентрата 2-го сорту – X_3. Після складання матриці, вибору натуральних значень факторів і значень параметрів оптимізації реалізували всі тринадцять дослідів, забезпечив рандомізацію. Досліди, в яких параметри оптимізації (міцність агломерату на удар) мали максимальне і мінімальне значення повторювали двічі. Також повторювали двічі досліди для нульової точки. Для встановлення невипадковості значень параметрів оптимізації, перевірили однорідність дисперсій за критерієм Кохрена. Для цього підрахували дисперсії результатів повторних дослідів і порівняли їх максимальну дисперсію з їх сумою $0{,}7367<0{,}9065=G_{\text{табл.}}^{0,05}$. Значення отриманого критерію Кохрена менше критичного свідчить, що однорідність дисперсій доведена.

Таким чином залежність міцності (індекс на удар - ІнУ) марганцевого агломерату від вмісту в шихті вапняку, палива і концентрату 2-го сорту описується поліномом:

$$\text{ІнУ} = 94{,}07 - 0{,}133125 \cdot x_1 + 1{,}415 \cdot x_2 - 0{,}5544 \cdot x_3 + 1{,}5525 \cdot x_1 \cdot x_2 +$$
$$+0{,}35125 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0{,}9 \cdot x_2 \cdot x_3 - 1{,}6694 \cdot x_1^2 - 1{,}8181 \cdot x_2^2 + 1{,}6981 \cdot x_3^2. \quad (3.6)$$

Перевірили адекватність полінома експериментальними даними, для чого визначали значення дисперсії адекватності та дослідної дисперсії. Розрахували критерій Фішера. Модель адекватна, так як значення його менше табличного $F_{\text{розр}} = 0{,}07837 < 3{,}63 = F_{\text{табл}}^{0,05}$.

Оґрудкування марганцевих концентратів в промислових умовах проводилося після змішування їх з реагентом торфом гідроксидним в співвідношенні 5,5 : 1 (за масою) на складі агломераційного цеху НЗФ з подальшим формуванням гранул діаметром 1-4 мм в барабані окомковувачі СБФА-2,8×8 перед подачею шихти на агломашину. Склад аглошихти розраховували з урахуванням отримання агломерату з вмістом марганцю 39%.

При проведенні дослідно-промислового випробування проводилося спікання аглошихт з вмістом дрібно фракційного концентрату 50-80%, інше − наважки других марганецьвмісних матеріалів. Кількість окисного концентрату 1 сорту і карбонатного концентрату розраховували, виходячи з отримання в марганцевому агломераті нормованого вмісту марганцю. Спікання аглошихти здійснювалось при висоті шару аглошихти 340-350 мм, швидкості руху аглоленти 1,6-2,4 м/хв, температурі запалювання 1000-1200°С. Вміст вуглецю в аглошихті становив 6-6,3%. Спечений пиріг агломерату мав вигляд з вираженою зоною горіння перед решітками заввишки до 1/5 пирога і відсутністю вогнищ горіння на його зламі. При частці оґрудкованого окисно-зернистого концентрату, що складає 60-70%, продуктивність агломашини становить 66 т/год., а міцність агломерату 76,0-76,5%, що відповідає показникам діючої технології виробництва марганцевого агломерату без застосування марганцевого окисно-зернистого концентрату 2 сорту фракції 0-1мм.

Промислове освоєння агломерату марки АМНВ-2Г із залученням марганцевого окисно-зернистого концентрату 2 сорту фракції 0-1 мм, сприяє розширенню сировинної бази виробництва марганцевого агломерату, зниженню питомої витрати марганцевої руди, що видобувається з надр, і енергетичних витрат в наскрізній гірничо-металургійній технології виробництва марганцевих концентратів і агломерату.

3.5 Дослідження впливу дії зовнішніх факторів на спікання агломераційної шихти для виробництва дослідного агломерату

3.5.1 Використання ефекту утворення двох зон спікання при використанні РТГ для збільшення міцності агломерату

Для варіанту з використанням торфу гідроксидного встановлено утворення двох зон спікання [20, 21]. Випереджальний розвиток та просування першої зони спікання, очевидно, обумовлено більш високою реакційною здатністю піровуглецю, що утворюється в процесі теплової деструкції торфу активованого при даному співвідношенні видів палива і їх фракційного складу. Подібний ефект вперше був виявлений авторами роботи [22-25], який, на їх думку, викликаний збільшенням витрати вуглецю, що призводить при загальному зниженні вертикальної швидкості спікання до більш швидкого переміщення зони високих температур і її відриву від зони горіння палива.

Встановлено, що друга зона спікання, що утворюється при горінні вуглецю коксу одночасно з першою, відстає від неї в своєму швидкісному розвитку. Це призводить до зміни механізму фізико-хімічних перетворень, істотно відрізняється від процесів, характерних для спікання при введенні в аглошихти тільки одного виду палива − коксика.

Встановлено, що кожен елементарний шар шихти при його спіканні піддається послідовній тепловій обробці спочатку в більш низькотемпературній зоні, що нагріває зону до температури розм'якшення, і в

подальшому в більш високотемпературній зоні. З урахуванням розширення загальної зони спікання оксидного матеріалу, для якого характерні досить високі температури розм'якшення (~ 1200°С), утвориться достатня кількість рідкої оксидної фази, яка за більш тривалий час свого існування повніше обтікає шматочки шихти, які ще не розплавились. В подальшому, після інтенсивного охолодження потоком повітря, що просочується, це призведе до збільшення міцності спека. Встановлене підвищення пористості агломерату на 5 ÷ 7%, очевидно, пояснюється виділенням пірогазів, що утворюються при тепловій деструкції торфу, горіння яких прискорюється завдяки наявності в складі торфу власного кисню.

Можна припустити, що зміною співвідношення торф/коксик, можна регулювати протяжність буферної зони, збільшуючи або зменшуючи випередження першої зони, де відбувається розм'якшення шихти. При певній, мінімальній частці торфу слід очікувати накладення двох зон. В цьому випадку спікання відбуватиметься в одній загальній термічній зоні. Цей ефект, ймовірно, може бути досягнутий і при зменшенні фракційного складу коксика (до меж, що не знижують міцність сирих гранул і доставку кисню до «закомкованного» вуглецю), що призведе до вирівнювання реакційної здатності обох видів палива. Таким чином, позитивна роль буферної зони, де створюються досить високі температури, зводиться до розширення тимчасового інтервалу термічної обробки шихти, що в підсумку призводить до збільшення міцності агломерату.

Як розглянуто авторами в роботі [26] одним з найбільш поширених способів інтенсифікації горіння палива є збільшення швидкості доставки газоподібного кисню в шар. Зазвичай це реалізують поліпшенням газопроникності шару, що спікається [27, 28]. Автори детально коментують відомі способи інтенсифікації та пропонують шляхи їх удосконалення.

3.5.2 Вплив укладки двокомпонентного теплоізолюючого шару на поверхню шихти для підвищення міцності агломерату.

Проведена оцінка [26] застосування зосередженого сонячного тепла для попереднього нагріву хромітової шихти за допомогою високотемпературного нагрівального агрегату, який складається з приймальної вежі і концентраційного поля геліостата. Як відмічають автори, окупність може бути досягнута лише через 23 роки. Спікання дрібнодисперсних марганцевих руд, при застосуванні запропонованого способу буде досягнуто окупності протягом 2 років. В даний час спікання дрібної марганцевої руди на агломераційних заводах відбувається при спалюванні коксу для забезпечення енергією, яка необхідна для досягнення спікання та розкладання карбонатів руди. Попередній підігрів руд зменшує потреби в електроенергії плавильних заводів.

Проведено дослідження [27] та встановлено збільшення міцності готового агломерату за рахунок звуження зони горіння палива та підвищення температури в цій зоні шляхом укладки на поверхню агломераційного пирога двокомпонентного теплоізолюючого шару товщиною 15…25 мм (зі звороту 3…5 мм та активного торфу у кількості 5%) з температурою запалювання 250-300°С, яка є меншою ніж у основного палива шихти (600-750°С) й підвищує швидкість загоряння та кількості спеченого окисленого твердого розчину $CaO \cdot Mn_2O_3$ й зменшення склоподібної фази до 3%. Це забезпечує підвищення міцності верхнього шару агломерату, без зниження його якості і продуктивності процесу агломерації.

Відомий спосіб агломерації залізних руд і концентратів [28], що включає укладку на шихту звороту, запалювання і спікання шихти з просмоктуванням повітря через шар шихти. Для підвищення якості агломерату, економії твердого і газоподібного палива, а також для підвищення продуктивності агломераційної машини, зверху на аглошихту вкладають зворот, що містить 0,5-3,0% твердого палива і 1,0-4,0% вологи. На

наш погляд, при використанні цього способу не досягається достатньої міцності отриманого агломерату з-за високої швидкості охолодження верхнього шару скомпонованого «аглопирога», що зумовлена наявною «підвищеною пористістю» сформованого рекуперативного шару звороту, яка зберігається протягом усього процесу спікання. Дана негативна відмінність для шару звороту з вищезгаданим процентним вмістом вологи і твердого палива, призводить до нестабільної міцності по висоті сформованого «аглопирога», що в кінцевому підсумку знижує показники якості і міцності агломерату.

Запропонований спосіб спікання аглошихти [29], що включає укладку, запалювання та спікання шихти з просмоктуванням повітря через шар аглошихти. При використанні цього способу агломерат, що одержують, має не дуже велику міцність. Це зумовлене дуже швидким охолоджуванням агломерату в верхніх шарах аглопирога за рахунок потоку повітря, при цьому утворюється значна кількість склоподібних фаз, що мають дуже низку міцність. Таким чином агломерат, що знаходиться у верхніх шарах аглопирога має низку міцність, і це призводить до зменшення міцності усього агломерату.

Для підвищення міцності верхнього шару агломерату і відповідно міцності усього агломерату без зміни його якості і продуктивності процесу, необхідно забезпечити створення необхідних теплових умов, при яких зменшується швидкість охолодження верхнього шару «аглопирога», що підвищує його міцність. Зверху на аглошихту здійснюється укладка додаткового двокомпонентного шару товщиною 15-25 мм, що містить зворот з гранулометричним складом крупністю 3-5 мм, і тверде паливо з гранулометричним складом крупністю 0-1 мм. Кількість твердого палива у додатковому двокомпонентному теплоізолюючому шарі, співпадає з кількістю палива, що знаходиться безпосередньо в аглошихті, що спікається.

Технічний результат полягає в тому, що за рахунок формування додаткового шару досягається уповільнення охолодження верхнього шару

агломерату, що призводить до зменшення утворення скловидної фази. При формуванні додаткового двокомпонентного теплоізолюючого шару товщиною менше 15 мм не забезпечується необхідна теплоізоляція верхнього шару шихти, що спікається. При формуванні додаткового шару товщиною більше 25 мм − збільшується загальний час процесу, який визначається кількістю палива в додатковому шарі та швидкістю його випалювання.

При формуванні додаткового шару зі звороту фракції менше 3 мм збільшується опір шару шихти, що спікається, що призводить до збільшення загального часу процесу і, відповідно, до зменшення продуктивності процесу агломерації. При формуванні додаткового шару з звороту фракції більше 5 мм − знижується ступінь теплоізоляції, та через утворення недостатньої кількості рідкої оксидної фази зменшується міцність верхнього шару аглопирога, яка виконує функцію зв'язки між частками звороту, що зменшує максимально можливу продуктивність процесу.

Обґрунтованість кількості фракційного складу звороту, який формує додатковий теплоізолюючий шар аглошихти, реалізується в досягненні достатньої його міцності. При цьому, додатковим позитивним ефектом способу є утворення, при даних фракційно-геометричних параметрах шару, достатньої кількості рідкої оксидної фази, яка після розм'якшення частини гранул звороту формує достатньо міцну структуру агломерату верхньої частини «аглопирога». Дана позитивна відмінна особливість призводить до підвищення виходу кондиційного продукту агломерації. Також необхідно відзначити, що кількість палива у додатковому та основному шарі шихти співпадає, і що в умовах збільшення газопроникності верхнього шару шихти не призводить до збільшення часу спікання та зменшенню продуктивності процесу агломерації.

Опробування способу виробництва агломерату проведено в лабораторних умовах НМетАУ, на агломераційній чаші з площею спікання 0,005 м^2. Проводилось два спікання − спосіб за найближчим аналогом і запропонований спосіб. В процесі підготовки аглошихти шихтові матеріали

дозувалися з точністю ± 0,1 % від заданого складу. На тарілчастому грануляторі проводився процес оґрудкування вихідної аглошихти, яка після цього засипалась в лабораторну аглочашу. Запалювання здійснювалось за допомогою газової горілки протягом однієї хвилини. Розрядження, необхідне для проведення процесу спікання складало близько 500 мм водяного стовпа. Отримані результати спікання по способу за найближчим аналогом та по запропонованому способу наведені в таблиці.

Таблиця 3.5. Параметри та показники дослідних спікань

Параметри процесу	Діючий спосіб спікання	Дослідний спосіб
Склад шихти, %		
Марганцева руда фракції -5 мм	35	35
Марганцевий концентрат фр. -1 мм	15	15
Паливо фракції 0-1 мм	6	6
Вапняк фракції 2-3 мм	19	19
Зворот фракції -5 мм	25	25
Усього шихти на спікання	1500	1500
Склад теплоізолюючого шару, г		
Зворот фракції 3-5 мм		200
Паливо фракції 0-1 мм		12
Спечений агломерат		
Маса спеку, г	1380	1420
Міцність по фракції +5 мм, %	90,2	95,7

Використання двокомпонентного додаткового теплоізолюючого шару сприяє підвищенню якості агломерату. Результати випробувань, проведених на стендовій агломераційній установці, є основою для подальшого вдосконалення процесу спікання аглошихти.

3.6 Аналіз структурних утворень в агломераті при зміненні температурних умов початку спікання

Відомо, що при оцінці фізико-хімічних властивостей агломератів мінералогічний аналіз займає провідне місце та відображає кінцевий стан продукту спікання. Для перевірки впливу температурних умов, які

створюються на поверхні аглошихти, що спікається, в лабораторних умовах НМетАУ провели спікання агломерату [7] з використанням 70% окисно-зернистого концентрату 2 сорту фракції 0-1 мм Покровського ГОКа. Хімічний склад шихтових матеріалів приведено в таблиці 3.6, в якості флюсу застосовували вапняк та доломітизований вапняк.

Таблиця 3.6. Хімічний склад шихтових матеріалів для одержання дослідних агломератів, %

Матеріали	Mn	MnO	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	P	в.п.п.
Концентрат марганцевої руди 1-го сорту	44,0	-	-	2,17	3,24	1,75	15,04	1,98	0,21	14,5
Концентрат марганцевої руди 2-го сорта фр. 0-1мм	36,80	-	-	3,04	3,26	2,34	19.53	1,41	0,20	13,9
Вапняк	-	-	-	-	54,70	0,54	1,15	-	-	-
Доломітизований вапняк	-	-	-	-	38,52	14,65	1,78	0,57	0,007	44,14
Магнезит	-	-	-	-	4,53	90,10	3,04	-	-	2,0

Агломераційний коксик, %: вуглецю – 76,87; золи – 17,68.

З цією метою з проб агломератів були виготовлені шліфи і аншліфи, які аналізували у відбитому світлі. Кількісний вміст мінеральних фаз оцінювали наближено за сумарними площами. Діагностика мінеральних фаз проводилася на підставі вимірювання оптичних констант в прохідному світлі.

Неофлюсований агломерат, одержаний з концентрату 2 сорту природної основності 0,3 (рис. 3.8) складається з гаусманіта, силікатної фази, скла і невеликої кількості кристалів кварцу і частинок вугілля. Гаусманіт кількісно переважає (до 70%), присутній у вигляді досить великих кристалів правильної форми. Частково утворює тверді розчини з CaO, що супроводжується зміною форми гаусманіта і його оптичних властивостей. Силікатна фаза представлена великими кристалами тефроіта $2MnO \cdot SiO_2$ і твердого розчину з $2CaO \cdot SiO_2$. Склоподібна фаза пофарбована в світло-зелений і жовтувато-коричневі кольори за рахунок домішки оксидів марганцю.

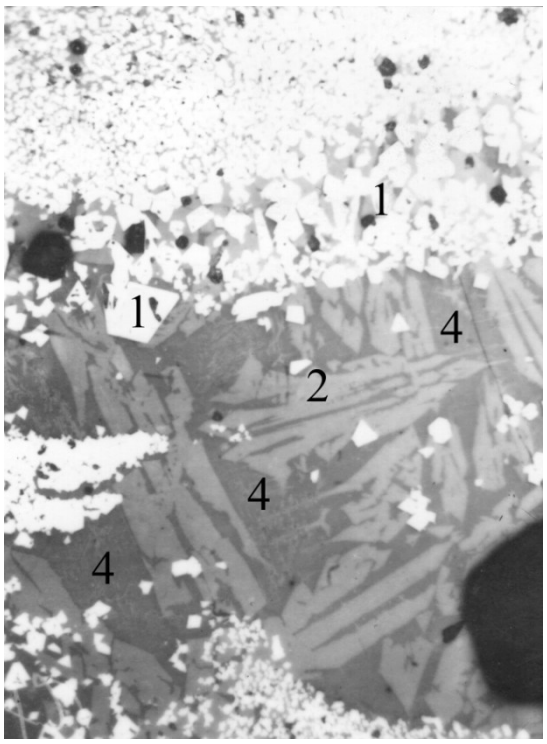


Рисунок 3.8. Мінералогічний склад агломерату природної основності 0,3

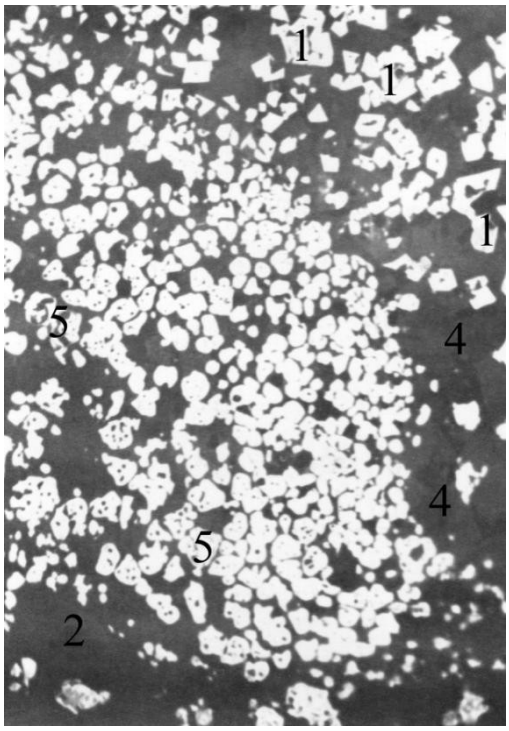


Рисунок 3.9. Мінералогічний склад агломерату природної основності 0,3, з тепло ізолюючим шаром

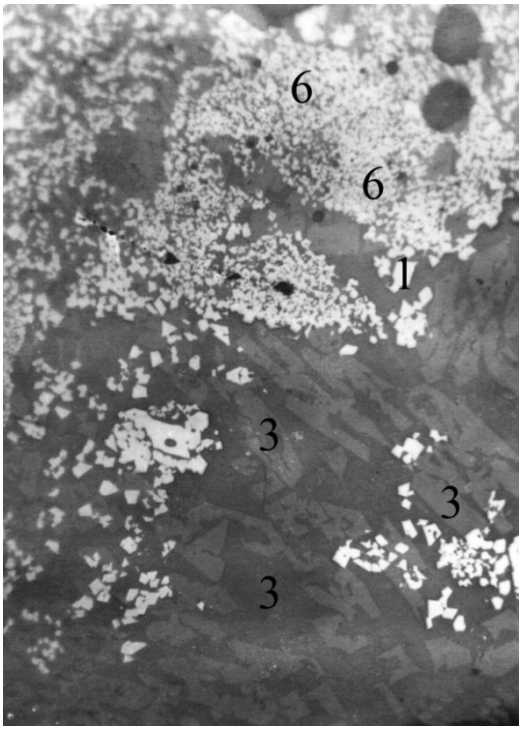


Рисунок 3.10. Мінералогічний склад агломерату основності 0,6, вапняк

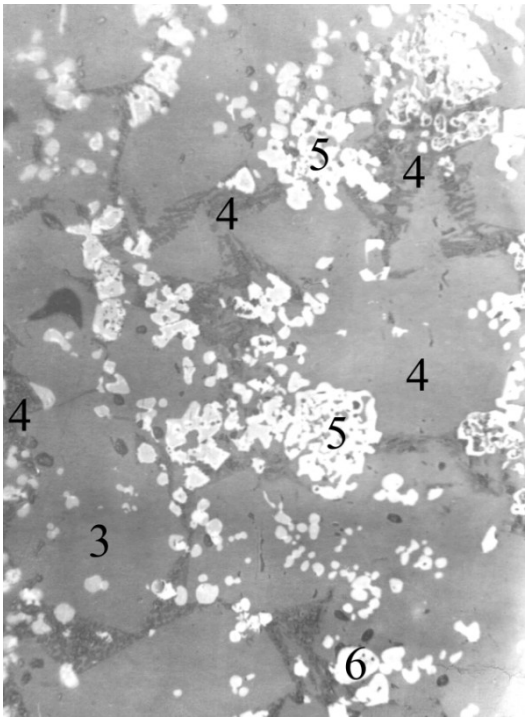


Рисунок 3.11. Мінералогічний склад агломерату основності 0,6, вапняк, з тепло ізолюючим шаром

1 – гаусманіт; 2 – тефроіт; 3 – тв. розчин $2MnO \cdot SiO_2$-$2CaO \cdot SiO_2$; 4 – скло; 5 - $CaO \cdot MnO$; 6 - $CaO \cdot Mn_2O_3$; світло відбите; ×210

Відмітна особливість агломерату природної основності 0,3, отриманого з підігрівом (рис. 3.9) полягає в тому, що велика частина гаусманіта відновилася до манганозіта (MnO). Манганозіт містить в твердому розчині окис кальцію, на що вказує його оптичні властивості (зниження відбивної здатності). Місцями цей твердий розчин окислився до $CaO \cdot Mn_2O_3$ в результаті процесу охолодження. Кількість склоподібної фази дещо зменшилась.

При підвищенні основності до 0,6 в структурі готового агломерату (рис. 3.10) оксиди марганцю присутні здебільшого у вигляді твердих розчинів $CaO \cdot Mn_2O_3$ (~ 15%). У складі силікатної фази переважають тверді розчини $2MnO \cdot SiO_2$-$2CaO \cdot SiO_2$ (~ 20%). Виділень чистого тефроіта не спостерігається, склоподібної фази ~ 5%. Весь введений в шихту флюс увійшов до складу твердих розчинів з силікатами і оксидами марганцю. Загальна кількість кристалічних силікатів практично не змінилась. Кристали брауніта оптично непрозорі і мають октаедричний вигляд.

Підігрів шихти на фазовий склад і мікроструктуру агломерату основністю 0,6 помітного впливу не надає. Дещо зменшилася кількість склоподібної фази. Укрупнилися кристали твердого розчину $2MnO \cdot SiO_2$-$2CaO \cdot SiO_2$ (рис. 3.11).

Одержані відомості щодо структурних змін мінеральних складових агломерату при застосуванні підігріву поверхні шихти свідчать про позитивний вплив на зменшення кількості склоподібних фаз, які впливають на міцнісні характеристики агломерату.

3.7 Кінетичні дослідження перетворення мінеральних складових марганцевих руд при температурних умовах формування агломерату

Серед українських руд близько 80% становлять карбонатні (23,4% Mn), 13% − окисні (28,6% Mn) і 7% − окисно-карбонатні (25,0% Mn) [30]. По даним [31] видобуток марганцю на 2018 рік складає 682,7 тис.т (3,4%

світового виробництва. Україна має в своєму розпорядженні найбільші в світі родовища марганцевих окисних і карбонатних руд із сумарними балансовими запасами на Нікопольському і Великотокмацькому родовищах ~ 2 млрд. т. Для розкислення і легування сталі застосовують феросплави, перш за все, марганцевої групи і різного марочного складу [32]. Виплавка марганцевих феросплавів складає більше 1 млн. т на рік [33].

Детальне визначення хімічного складу марганцевих концентратів наведено в роботі [34]. Об'єктами рентгеноструктурного дослідження були чотири представницьких зразка марганцевих оксидних і по одному зразку карбонатного концентрату та марганцевого агломерату АМ-2 БЗАФ (табл. 3.7).

Наведені в табл. 3.7 марганцеві концентрати (зразки № 1, 2 і 3) отримані за схемою гравітаційно-магнітного збагачення сирої марганцевої оксидної руди, концентрат № 4 − методом високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу відпрацьованого шламонакопичувача. Особливістю карбонатного марганцевого концентрату (зразок № 5) є властивий карбонатним марганцевим рудам знижений вміст марганцю і велика величина втрат маси при прожарюванні (в.п.п.).

Мінеральний склад марганцевих концентратів та агломерату сорту АМ-2 БЗАФ, хімічний склад яких наведений в табл. 3.7, автори досліджували рентгеноструктурним методом на дифрактометрі ДРОН-2 в монохроматичному Cu-випромінюванні. Міжплощинні відстані при відповідних їм значеннях інтенсивності відображення рентгенівських променів від досліджуваних зразків концентратів і агломерату визначали методом порівняння отриманих даних з відповідними табличними даними, наведеними в довідниках по рентгеноструктурному аналізу речовин.

Авторами встановлено, що основні складові мінералів представлені α-, β-, γ- і ψ-MnO_2. Найбільш представницьким є β-MnO_2, відповідний марганцевому мінералу піролюзиту. У кілька меншій кількості міститься поліморфна модифікація γ-MnO_2 і в невеликій MnOOH − одна з трьох поліморфних модифікацій мінералу манганіту.

Таблиця 3.7. Хімічний склад марганцевих концентратів та агломерату сорту АМ-2 виробництва Богданівської збагачувально-агломераційної фабрики (БЗАФ)

Номер зразка	Вміст компонента, % мас.							
	Mn	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	P	в.п.п.
1	45,3	13,1	2,2	1,4	2,0	3,1	0,23	12,2
2	35,7	21,1	2,4	2,1	2,4	6,4	0,18	11,5
3	38,0	15,4	4,7	2,4	2,2	2,85	0,21	16,2
4	37,4	24,5	2,2	1,4	1,9	2,55	0,128	10,6
5	29,2	9,5	12,2	1,9	2,1	2,25	0,28	30,0
6	41,6	23,12	5,7	2,3	3,0	4,35	0,22	-

Руди та концентрати зазнають ряд складних перетворень при термічній обробці (агломерація, випал окатишів і брикетів, попереднє нагрівання). Характер таких перетворень багато в чому визначається хімічним, мінералогічним і гранулометричним складами, а також іншими властивостями вихідної рудної сировини. Численні спроби аналізу кінетики відновлення марганцевих концентратів базувалися в основному на отриманні тимчасових характеристик втрати ваги шихти або кількості газу, що виділяється по ходу процесу [11, 35-42]. Отримані дані доповнювалися потім даними вивчення мікроструктури продуктів відновлення шихт, витриманих при різних умовах.

Як відомо, швидкість процесу відновлення залежить від багатьох факторів. Крім зовнішніх умов (температура, тиск, характер відновлення, швидкість потоку газу), на швидкість реакції впливають і фізико-хімічні властивості самої відновлюваної речовини, її мінералогічний склад, структура, стан поверхні [43]. Кінетичні особливості відновлення чистих окислів марганцю важко застосувати до марганцевих руд і концентратів, що мають досить складну структуру і хімічний склад [42]. У роботах [42, 45] відзначається, що кінетичні показники відновних процесів залежать від структурних особливостей препарату, а в роботі [11] вказана залежність від них температури початку відновлення MnO_2 воднем і окисом вуглецю. Є підстави вважати, що поверхні препарату MnO_2, отримані різними способами,

різко відрізняються одна від одної і характеризуються істотною неоднорідністю. У зв'язку з цим дані різних дослідників про кінетичні особливості (дисоціації, адсорбції, відновлення) за участю MnO_2 вельми суперечливі [40]. Як стверджується в роботі [46], для будь-якої реакції за участю твердих тіл, навіть для монокристалів, доводиться рахуватися з неоднорідністю. Це − відмінність властивостей атомів і іонів, розташованих на вершинах, ребрах і гранях кристалів, обумовлених дефектами. Такі відмінності можуть виникнути для одних і тих же речовин в залежності від умов їх отримання [39, 47]. В роботі [38, 42] показано, що швидкість дисоціації MnO_2 залежить від характеру застосовуваного препарату. На таку ж залежність вказують [37, 45]: швидкості дисоціації штучного препарату MnO_2 і піролюзіту Чіатурської руди різні, що пов'язано з різними швидкостями протікання кристалохімічного перетворення.

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

Видається більш правильним для вивчення перетворень, що відбуваються з марганцевими рудами при нагріванні, використовувати в якості об'єкта дослідження природні мінерали, що входять до складу цих руд. Експериментальні дані отримані при дослідженні фізико-хімічних характеристик відновлювальних процесів природних мінералів, можна використовувати при аналізі відновлення руд і вдосконалення процесів виробництва феросплавів. З цією метою на збагачувальних фабриках Покровського ГЗК були відібрані проби природних мінералів марганцю, що входять до складу руд Нікопольського басейну, хімічний і мінералогічний склади яких представлені в таблиці 3.8.

Таблиця 3.8. Хімічний склад мінералів марганцевої руди

Хімічний склад мінералів, %	Мінерал			
	піролюзіт	манганіт	псиломелан	мангано-кальціт
$Mn_{заг}$	54,3	56,2	42,1	28,3
MnO	7,0	33,8	7,5	36,5
MnO_2	77,4	47,5	57,7	–
$Fe_{заг}$	0,5	0,7	1,9	1,4
Fe_2O_3	0,7	1,0	2,7	2,0
SiO_2	5,6	4,4	11,8	7,4
Al_2O_3	0,08	0,07	2,15	1,3
CaO	1,92	0,96	2,34	12,59
MgO	1,1,	0,4	2,67	2,77
BaO	0,065	0,100	0,459	0,118
K_2O	0,36	0,36	1,92	0,34
Na_2O	0,27	0,25	1,08	0,35
TiO_2	0,070	0,048	0,102	0,086
P_2O_5	0,606	0,583	0,505	0,538
CO_2	0,60	0,46	0,84	43,04
Втрати при прокалюванні	1,49	10,40	8,98	36,0

Дані, приведені в таблиці, свідчать, що природні мінерали містять поряд з нижчими оксидами марганцю і малою кількістю води невелику кількість домішок різних оксидів інших елементів. Тому використання природного мінералу як об’єкта дослідження буде мати похибку у кінцевому результаті, бо до показників відновлення даного мінералу будуть долучатись показники відновлення супутніх оксидів. В якості газу-відновника використовували водень.

Штучний препарат MnO_2 був отриманий розкладанням нітрату марганцю. Хімічний аналіз показав його високу чистоту. Штучний препарат вихідного карбонату марганцю був отриманий взаємодією соди і азотнокислого марганцю. Марганцеві концентрати попередньо просушували в атмосфері повітря при температурі 398К протягом 8 годин, після чого відбиралася фракція 0-0,25 мм, яка і склала робочий препарат. У всіх дослідах, наважка вихідного препарату становила 4 г. За 100% перетворення (або

відновлення) приймався повний перехід марганецьвмісного мінералу в закис марганцю.

Кінетичні дослідження процесу взаємодії мінералів з відновлювальним газом проводилися при постійній швидкості нагрівання 14 град. в інтервалі температур 25-1000°С. Окисний концентрат і природні мінерали за перші 5-6 хв втрачають вологу (рис. 3.12). Їх відновлення протікало з високими швидкостями вже при температурах 300-400^{0}С. Значне зростання швидкості відзначалось при переході від температури 400^{0}С до температури 600^{0}С. Подальший нагрів на 200^{0}С приводив до невеликого збільшення сумарної швидкості процесу.

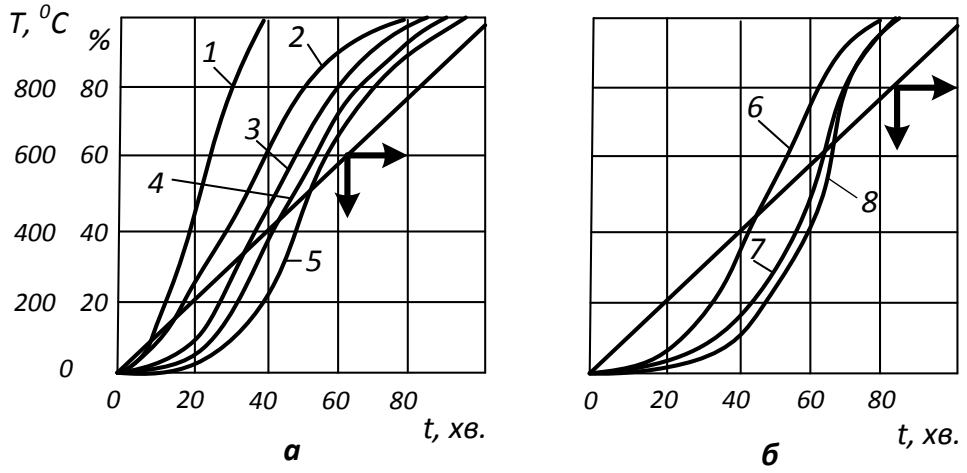


Рисунок 3.12. Кінетичні криві відновлення оксидів (а) і карбонатів (б) марганцю при швидкості нагріву 14 град/хв: 1 - штучний препарат MnO_2; 2 - піролюзит; 3 - манганіт; 4 - окисний концентрат; 5 - псиломелан; 6 - штучний препарат $MnCO_3$; 7 - манганокальціт; 8 - карбонатний концентрат

Сумарна втрата ваги зразків в процесі теплової обробки складалася з втрати ваги за рахунок дисоціації двоокису марганцю, втрати ваги за рахунок дегідратації і дисоціації карбонатів, що входять до складу концентрату, а також втрати кисню за рахунок відновлення. Температуру початку дисоціації MnO_2 в умовах проведених дослідів можна розрахувати, скориставшись залежностями, наведеними в роботі [11]: $lgPo_2$ (MnO_2) = 0,9684 - 4908 / Т.

Розрахунки показали, що температура початку дисоціації MnO_2 в атмосфері гелію становить 460 К. Дисоціація чистого MnO_2 термодинамічно можлива в досліджуваному інтервалі температур. Кінцевим продуктом розкладання може бути тільки окис-закис марганцю.

Автори роботи [40] систематично досліджували діелектричні властивості і термохімічні характеристики взаємодії сумішей шкаралупи волоського горіха і марганцевої руди. Результати показали, що відновлення марганцевої руди шкаралупою волоського горіха здійснюється також через чотири стадії, які визначаються температурами: <150°С, 150 - 300°С, 300 - 480°С, вище 480°С. Прискорення процесів автори співвідносять з дією летких, що виділяються при піролізі рослинного матеріалу. Як зазначалося в роботі [48], процеси в відновному середовищі йдуть значно швидше. Це, ймовірно, пов'язано з поліпшенням теплового режиму процесу, викликаного екзотермічністю реакцій газового відновлення оксидів марганцю.

Як видно з рисунка, збільшення температури понад 600°С не призводить до значного зростання швидкості. Швидкості відновлення синтетичного препарату MnO_2 більше швидкостей відновлення природного піролюзіта. Значно зближуються швидкості відновлення природного піролюзіта і окисного концентрату.

У карбонатному концентраті марганець знаходиться, головним чином, в складі манганокальциту і родохрозиту. Незначні кількості його пов'язані в силікатні сполуки, які в процесі нагрівання не розкладаються. При нагріванні концентрату до температури 300°С втрата ваги була незначною, подальше підвищення температури істотно впливало на збільшення швидкості процесу. В області низьких температур розкладався в основному родохрозит, причому швидкості втрати ваги штучного мінералу $MnCO_3$ і родохрозиту були різними. В області температур 600-1000°С спостерігалися високі швидкості перетворення концентрату і мінералів. Тут відбувалися процеси розпаду окисно-марганцевої частини манганокальциту. Слід відзначити, що в даному процесі відновлення реалізуються гетерогенні реакції, особливістю є те, що

хімічна взаємодія не може відбуватися в будь-якій точці реакційного простору, акт реакції відбувається в зоні малої товщини на поверхні розділу фаз [41, 49, 50]. При цьому поверхня розділу фаз досить неоднорідна за своєю реакційної здатності. Відомо, що на поверхні твердих кристалічних речовин площини з різною кристалографічною орієнтацією мають різною активністю. У свою чергу, на площинах кристалів найбільш активними центрами є дефекти поверхні, в тому числі виходи дислокацій і границі блоків. Весь гетерогенний процес носить багатоступінчастий характер. При аналізі кінетики таких реакцій прийнято виділяти зовнішньо дифузійну, внутрішньо дифузійну і кінетичну стадії [50]. Лімітування процесу однією зі стадій визначається дією низки сил: при зовнішньо дифузійній стадії − температурними та концентраційними градієнтами, турбулентними потоками та інш. Внутрішньо дифузійну та кінетичну стадії прийнято зв’язувати з поверхневою хімічною реакцією. Якщо вся реакційна поверхня доступна рідкому або газоподібному реагенту, то швидкість реакції буде пропорційна площі реакційної поверхні розділу. Отже, швидкість таких процесів істотно залежить від розміру і форми реакційної поверхні. Виходячи з цих відомостей, значний вплив на швидкість реакцій при тепловій обробці марганцевої руди буде відігравати розмір фракцій.

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

Встановлено, що мінералогічні характеристики мінералів змінюються відповідно до підвищення температури. При нагріванні карбонатних концентратів до 300-400^{0}С спочатку відбувається руйнування решітки первинних марганцевих мінералів з утворенням тонкодисперсної маси. Збільшення температури до 500-800^{0}С призводить до появи зональності, викликаної більш глибоким розвитком кристалохімічних перетворень: дисоціація $MnCO_3$ з утворенням MnO, окислення MnO до гаусманіта MnO_2. Істотно змінюється структура і фазовий склад карбонатного концентрату при нагріванні до 1100^{0}С. На поверхні концентрату з'являється видимий металевий блиск. У структурі з'являється марганцево-силікатне скло з голчастими кристалами силікатів марганцю. Оксиди марганцю при цій температурі: гаусманіт і дрібнодисперсний манганозіт (25-30%). Зустрічаються вкраплення корольків металевого заліза. Це підтверджує початок відновлення оксидів марганцю і заліза понад 1000^{0}С за рахунок створення в шарі відновлювальної атмосфери (50-60% CO) при горінні вуглецю.

Кінетика процесів дисоціації, дегідратації, декарбонізації і газового відновлення окисної марганцевої сировини, що протікають при тепловій або відновлювально-тепловій обробці в різних схемах підготовки шихти, досліджена для температур 873, 973 і 1073 К. Об'єктом дослідження був окисний концентрат 1 сорту Нікопольського родовища трьох фракцій. Їх хімічний склад наведено в таблиці 3.9.

Таблиця 3.9. Хімічний склад окисного концентрату різних фракцій

Фракція	Вміст компонентів, %									
	$Mn_{заг}$	MnO	MnO_2	CO_2	CaO	MgO	P_2O_5	Fe_2O_3	SiO_2	Інші домішки
−2+1 мм	51,4	17,5	59,8	1,43	1,84	–	–	–	–	–
−1+0,5 мм	49,3	16,5	57,8	1,62	2,6	0,71	0,49	2,4	8,8	2,51
−0,25+0,1 мм	47,3	14,8	56,8	1,76	2,7	1,02	0,53	3,7	9,5	2,79

Дослідження виконані на термогравіметричній установці в умовах, що моделюють обробку сировини в вихрових агрегатах в атмосфері повітря і газової суміші 50%H_2+50%H_2O. Паро-воднева суміш утворювалась окисленням водню киснем в каталітичному реакторі. Швидкість введення газу в реактор установки становила 40 л/год. при температурі 1073 К та 30 л/год. при більш високих температурах. Опір зовнішньо дифузійному переносу газів для зазначених витрат і температур близький до мінімального. Аналіз газової фази проводився методом селективного поглинання двоокису вуглецю і парів води.

Максимально можлива втрата ваги різними фракціями концентрату, вміст в них вологи і двоокису вуглецю визначалися таким чином: при температурі 1273 К зразки витримувалися в струмі осушеного аргону до припинення втрати ваги і по приросту поглиначів визначався вміст H_2O і CO_2. Потім струм інертного газу змінювався струмом водню: проходило довідновлення оксидів, що легко відновлюються, в тому числі оксидів марганцю до MnO, і за сумарним зміни ваги концентрату визначалася максимально можлива втрата ваги. Ця величина приймалася за 100% і умовно позначалася в.п.п. (втрати при прожарюванні). Експериментально знайдені значення в.п.п. для концентрату фракцій (-2 + 1), (-1 + 0,5) і (-0,25+0,1) мм відповідно склали 17,8; 18,6 і 18,0% від початкової ваги.

Втрата ваги окисного концентрату при ізотермічній витримці на повітрі складається в основному з втрати ваги за рахунок дисоціації термодинамічно нестійких оксидів марганцю, дегідратації і декарбонізації, а також приросту за рахунок окислення MnO − продукту дисоціації $MnCO_3$, вміст якого в вихідному концентраті досягає 1,3%.

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

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

Як видно з рисунка 3.13, температура істотно впливає на швидкість і глибину перетворень, що відбуваються в марганцевому концентраті. При температурі 1073К втрата ваги зразків практично закінчується за 4, а при температурі 973К − за 10 хв. Граничне значення в.п.п. склало 68 і 61% для температур 1073 і 973К відповідно. При температурі 873К швидкість втрати ваги концентратом різко знижується через 3-4 хв. після початку ізотермічної витримки, і процес триває з дуже низькими швидкостями. В цілому зміна ваги практично пов'язана лише із дегідратацією та декарбонізацією концентрату. Гранично досягнуті значення в.п.п. для кожної фракції концентрату в дослідженому температурному інтервалі близькі і їх відмінність порівняна з точністю експерименту.

Заміна окислювальної атмосфери паро-водневою сумішшю різко прискорила процеси перетворень в окисному концентраті і дозволила досягти максимального значення в.п.п. Втрата ваги практично припиняється через 3, 4 і 10 хв. для температур 1073, 973 і 873К відповідно. У початкові проміжки часу відновлення концентрату вивчених фракцій протікає з майже постійними для кожної температури швидкостями, тобто, як і для окисної атмосфери, подрібнення препарату мало впливає на швидкість процесу.

Отримані експериментальні дані дозволили зробити висновок про неефективність помелу окисних марганцевих матеріалів дрібніше ніж до фракції (-2,0 +1,5) мм перед їх тепловою або відновлювально-тепловою обробкою в процесах підготовки шихти до плавки марганцевих феросплавів [44].

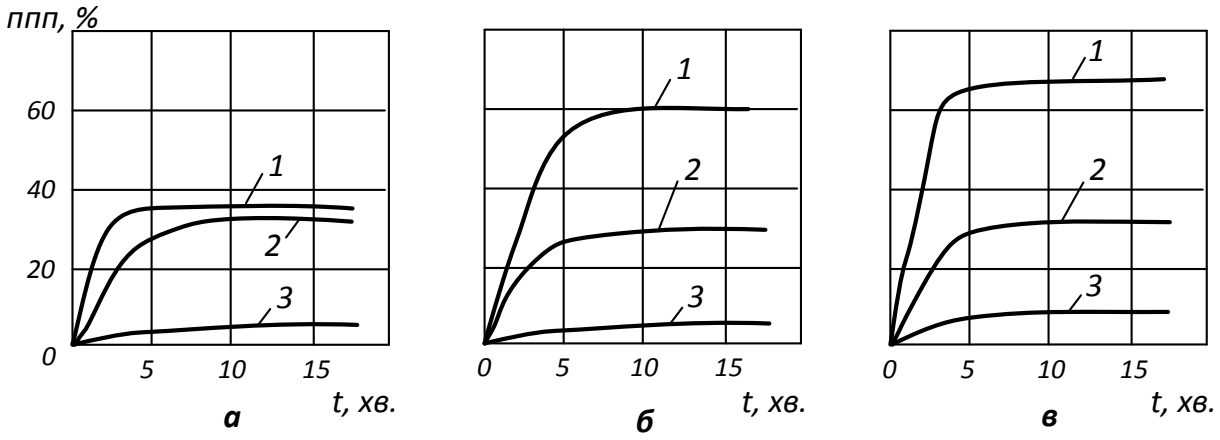


Рисунок 3.13. Кінетика в.п.п. (1) і виділення CO_2 (2) і H_2O (3) з окисного концентрату фракції (-2 + 1) мм при нагріванні в умовах ізотермічної витримки на повітрі для температур 873 (а), 973 (б) і 1073К (в)

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

3.8 Використання вторинних марганецьвмісних матеріалів феросплавного виробництва при одержанні марганцевого агломерату як ресурс економії марганцевої сировини

3.8.1 Характеристика речовинного та гранулометричного складу вторинних матеріалів.

Розвиток мінерально-сировинної бази спрямований на те, що запаси мінеральної сировини можна збільшити залученням в практичне використання техногенних відходів промислового виробництва. При розробці нових досконалих технологій ці відходи можуть стати цінною мінеральною сировиною. При існуючих в даний час технологіях видобутку і збагачення

корисних копалин від 10 до 99% початкової маси сировини, видобутої з надр, перетворюється на відходи, які складуються у відвалах і утворюють техногенні родовища. Результати дослідної агломерації підтвердили, що виробництво агломерату з шихти, яка містить шлам збагачення марганцевої руди та вуглець торфу без застосування імпортної руди, забезпечує одержання низького вмісту фосфору та високого марганцю. Слід відзначити, що в процесі формування структури агломерату значну роль відіграє висока активність вуглецю торфу.

Перехід суспільного виробництва на шлях інтенсивного розвитку тісно пов’язаний з проблемою технологічних відходів, обсяги утворення яких зростають з розвитком промисловості. Особливо це відноситься до гірничодобувної та переробної галузей, в тому числі металургійної. Розвиток мінерально-сировинної бази спрямований на те, що запаси мінеральної сировини можна збільшити залученням в практичне використання техногенних відходів промислового виробництва. При розробці нових досконалих технологій ці відходи можуть стати цінною мінеральною сировиною. При існуючих в даний час технологіях видобутку і збагачення корисних копалин від 10 до 99% початкової маси сировини, видобутої з надр, перетворюється на відходи, які складуються у відвалах і утворюють техногенні родовища [1].

Раціональне використання мінеральних ресурсів техногенних родовищ слід розглядати в наступних основних аспектах: ресурсному, економічному, технологічному, екологічному та національної безпеки [2]. Дуже характерно, що ця проблема актуальна як для країн з багатими надрами, так і для бідних в цьому відношенні країн. Результати дослідної агломерації підтвердили, що виробництво агломерату з шихти, яка містить шлам збагачення марганцевої руди та вуглець торфу без застосування імпортної руди, забезпечує одержання низького вмісту фосфору та високого марганцю. Слід відзначити, що в процесі формування структури агломерату значну роль відіграє висока активність вуглецю торфу.

Інтенсифікація виробництва, раціональне використання матеріальних і енергетичних ресурсів, захист навколишнього середовище на базі впровадження мало- і безвідходних технологічних схем є надзвичайно важливим напрямом подальшого розвитку промисловості. Великі завдання в світлі рішення цих проблем стоять перед чорною металургією, зокрема, перед феросплавною підгалуззю, як однієї з найбільш енергоємних виробництв.

Особливо актуальною є вирішення проблеми раціонального використання марганцю в чорній металургії на всіх етапах видобутку, збагачення, металургійного переділу, а також при виробництві сталі в сучасних металургійних агрегатах з високою питомою продуктивністю. Постійне погіршення якості марганцеворудної сировини, що поставляється феросплавним заводам, обумовлює зниження техніко-економічних показників виплавки марганцевих феросплавів в закритих і герметичних рудовідновлювальних електропечах підвищеної одиничної потужності. Так, втрати марганцю на стадії введення в експлуатацію електротермічного переділу складають 25-30%. Основна кількість марганцю втрачається з відвальними шлаками, так як через високий вміст порожньої породи в концентратах їх вихід постійно зростає. Другою за величиною статтею втрат марганцю є шлами та пил газоочисних установок агломераційного і феросплавного виробництв.

Основна кількість марганецьвмісних відходів утилізується шляхом їх агломерації з марганцевими концентратами. Агломерації піддаються дрібнодисперсні матеріали − пил, шлами агломераційного і феросплавного виробництва, відсіви шлакопереробки і граншлак. Сумарна кількість відходів в аглошихту становить понад 10%. Введення в аглошихту такої кількості відходів призводить до погіршення якості агломерату як по хімічному складу, так і за механічними властивостями. Важливим є визначення впливу кількості вторинних марганецьвмісних матеріалів в аглошихту на якість і механічні властивості агломерату, встановлення оптимальних меж основних

параметрів агломерації і розробка раціональної технологічної схеми, що забезпечує більш повну утилізацію відходів [51, 52].

Вторинними матеріалами, з якими втрачається близько 30% марганцю при виробництві марганцевих феросплавів в руднотермічних закритих і герметичних печах, є: шлами мокрої газоочистки електропечей, агломашин, розливних машин, пил вентиляційних систем дозувальних відділень, сухий пил газоочистки розливних машин; відсіви шлакопереробки, шлак, дріб'язок феросплавів (-5 мм); металоконцентрат − продукт збагачення відвальних шлаків.

Речовинний і гранулометричний склад відходів. Для визначення хімічного складу вторинних матеріалів були відібрані представницькі проби на всіх ділянках їх утворення. Масова частка компонентів в сировині визначалася хімічними методами аналізу. Речовинний і гранулометричний склад матеріалів, використаних для проведення досліджень представлений в таблицях 3.10 і 3.11. З наведених даних видно, що за вмістом марганцю вторинні матеріали − пил, шлами не поступаються карбонатному концентрату 1 сорту, а в металоконцентраті і відсівах силікомарганцю його міститься в 1,6-2,1 рази більше, ніж в основній марганецьвмісній сировині.

Значний інтерес представляють шлами флюсоплавильного цеху, що містять понад 40% CaF_2 і поки що не знайшли застосування. За гранулометричним складом вторинні матеріали представлені в основному фракцією менше 10 мм, тому утилізувати їх можна тільки в окускованому вигляді.

Фізико-хімічні властивості вторинних матеріалів. Щільність вторинних матеріалів визначали пікнометричним методом, а питому поверхню − методом адсорбції газів. Температуру плавлення визначали за допомогою оптичного мікроскопа. Результати виконаних досліджень (табл. 3.12) показали, що питома поверхня шламів більш ніж в 2 рази вище в порівнянні з пилом. Температури плавлення шламів і пилу близькі між собою, але трохи нижче температури плавлення марганцевих концентратів.

Марганцевмісні шлами і пил представлені в основному гаусманітом і курнакітом, а також містять сульфати і сульфіди заліза, свинцю, плавиковий шпат (табл. 3.13).

Таблиця 3.10. Хімічний склад вихідних матеріалів

№	Матеріал	Вміст компонентів									
		Mn	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Al_2O_3	P	C	CaF_2	в.п.п.
1.	Марганцевий концентрат 2 сорту	34,6	21,4	2,7	6,7	1,2	2,1	0,224	-	-	15,8
2.	Карбонатний марганцевий концентрат 1 сорту	28,6	16,0	2,5	12,0	1,4	2,5	0,15	-	-	26,0
3.	Шлам аглофабрики	31,1	13,4	41	7,0	2,2	5,0	0,23	7,7	-	10,4
4.	Пил вентсистем	26	22,0	3,9	12,4	0,7	2,3	0,234	5,0	-	6,3
5.	Шлак	11,8	41,3	0,8	28,1	1,9	3,9	0,007	-	-	
6.	Відсіви шлакопереробки	15,4	46,3	1,3	17,7	3,9	-	-	-	-	-
7.	Шлам флюсоплавильного цеху	3,5	7,5	-	13,0	2,9	-	-	-	43,4	-
8.	Металоконцентрат	36,7	33,2	-	3,5	0,96	1,2	0,35	1,8	-	-
9.	Відсіви силікомарганцю	71,0	18,3	-	-	-	-	0,43	1,4	-	-

Таблиця 3.11. Гранулометричний склад вторинних матеріалів переробки марганцевої сировини

Матеріал	Фракція, мм												
	+20			+10		5-10		3-5		2-3		0,5-2	–0,5
Концентрат	10,7			28,3		19,4		11,2		12,1		10,4	7,9
Карбонатний концентрат	23,4			18,2		14,8		9,3		12,6		16,4	5,3
Металоконцентрат	-			-		20,2		19,7		34,6		21,4	4,1
Матеріал	+10	7-10	5-7	4-5	3-4	2,5-3	2-2,5	1-2	0,5-1	0,25-0,5	0,1-0,25	0,05-0,1	0,01
Шлам	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	3,9	15,5	38,5	41,6
Пил	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	0,6	4,6	10,7	83,8
Шлам ФПЦ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	59,4	30,1	10,0
Шлак	0,26	0,53	0,5	0,52	0,58	0,6	9,3	36,2	29,7	14,6	6,73	0,34	0,14
Відсіви шлакопереробки	-	-	0,1	0,3	5,35	7,35	9,95	22,95	20,4	17,5	15,3	0,45	0,35

Таблиця 3.12 – Фізичні властивості вторинних матеріалів

Матеріал	Питома поверхня, $м^2/кг$	Щільність, $кг/м^3$	Температура плавлення	
			Початок плавлення	Формування краплі
Марганецьвмісний пил	462	$3,46 \cdot 10^3$	1090	1270
Шлам	1346	$3,1 \cdot 10^3$	1140	1390
Металоконцентрат	-	$4,92 \cdot 10^3$	-	-
Відсіви силікомарганцю	-	$6,1 \cdot 10^3$	-	-

Таблиця 3.13. Мінеральні складові марганецьвмісних шламів і пилу, %

Матеріал	Оксиди Mn	Оксиди заліза	Карбонати	Силікати, глини, скло	Кварц	Вуглець	Сульфіди	Сульфати	Плавиковий шпат	Апатит
Шлам	19	3	26	25	6	16	2,0	1	0,9	1,1
Пил	41	4	14	22	12	5	0,3	0,3	0,2	1,2

Слід зазначити, що відсіви шлакопереробки, металоконцентрат і відсіви феросплавів містять металеву фазу. Тому використання цих матеріалів в відновлювальній плавці має позитивно вплинути на перебіг фізико-хімічних процесів утворення металу і його осадження.

Таким чином, виконані дослідження речовинного складу і фізико-хімічних властивостей вторинних марганецьвмісних матеріалів показали, що в своєму складі вони містять корисні компоненти в кількості не нижче ніж у вихідній марганцеворудній сировині. У зв'язку з тим, що відходи є дрібнодисперсними матеріалами утилізувати їх при виробництві феросплавів можливо тільки у вигляді попередньо окускованного матеріалу. Використання вторинних матеріалів в різних співвідношеннях дозволяє поліпшити якість агломерату як за вмістом у ньому марганцю, так і за механічними властивостями.

3.8.2 Дослідження впливу кількісного співвідношення марганцеворудної сировини і вторинних матеріалів на процес спікання агломерату.

В даний час практично єдиним способом окускування марганцевої сировини в промислових умовах є агломерація. Тому утилізувати вторинні марганецьвмісні матеріали можна шляхом спільного спікання з марганцевими концентратами. Досліди по визначенню впливу кількості марганецьвмісних відходів в аглошихту на процес спікання і якість агломерату проводили в лабораторній чаші діаметром 200 мм і висотою 300 мм. Зважені матеріали зволожували і піддавали попередньому окомкуванню в барабані протягом 2-3 хв., а потім їх завантажували в аглочашу і проводили процес спікання. Первісне розрядження становило 1000 мм.рт.ст., а тривалість запалювання 1,5-2 хвилини. Початок зниження температури газів, що відходять, свідчив про завершення процесу спікання. Отриманий агломерат скидали з висоти 2 м і визначали кількість фракції +10 мм і -10 мм.

Для спікання агломерату застосовували окисний 2-го сорту і карбонатний марганцеві концентрати, шлами аглофабрики, шлак, відсів шлакопереробки, пил вентсистем, металокоцентрат і відсів феросплавів. Хімічний і гранулометричний склади цих матеріалів наведені в таблицях 3.10 і 3.11.

При проведенні дослідів по спіканню шихти досліджували вплив кількості вторинних матеріалів на вміст марганцю в агломераті і його механічні властивості. Спочатку в шихту, що складається з концентрату 2-го сорту, карбонатного концентрату, звороту і палива (варіант 1) вводили 10, 15, 20% С (варіант 2, 3, 4) суміші вторинних матеріалів. Співвідношення компонентів вторинних матеріалів у всіх варіантах не змінювалось і було наступним,%: шлам − 60, шлак − 25, пил вентсистем − 7, відсіви шлакопереробки − 8. Таке співвідношення матеріалів було обрано виходячи з кількості відходів, що утворюються і досвіду роботи аглофабрики по утилізації марганецьвмісних відходів. У варіантах 5, 6, з метою компенсації

зниження вмісту марганцю в агломераті, вводили відповідно металоконцентрат і відсіви феросплавів (фракція -5 мм) за рахунок зниження наважки концентрату 2-го сорту. У варіанті 7 (аналогічний 4 варіанту) марганцеворудна сировина 2-го сорту і карбонатний концентрат подрібнювались до фракції -10 мм. У всіх варіантах дослідів кількість палива і зворотy в шихті залишалися постійними. По всіх варіантах виконали по 4 спікання − одне на зворот і три спікання з метою отримання необхідної кількості агломерату для проведення випробувань механічної міцності. На хімічний аналіз відбиралась середня проба з трьох спікань.

Введення в аглошихту вторинних матеріалів супроводжується зниженням вмісту марганцю в агломераті на 0,4-1,5% в порівнянні з базовим варіантом. Підшихтовка 2-2,3% відсіву феросплавів і металоконцентрату дозволяє підвищити вміст марганцю в готовому агломераті до рівня базового. Підшихтовка дрібнодисперсних і легкоплавких вторинних матеріалів сприяє деякому підвищенню механічної міцності одержуваного агломерату. Однак використання для спікання агломерату непідготовлених шихтових матеріалів не забезпечує належної взаємодії складових шихти, що призводить до зниження механічної міцності агломерату. Застосування для спікання агломерату шихтових матеріалів фракції -10 мм (варіант 7) справляє визначальний вплив на механічну міцність продукту. За вмістом марганцю і фосфору готовий агломерат відповідає марці АМНВ-2, практично не відрізняється від промислового і цілком придатний для виплавки силікомарганцю.

Механічні властивості агломерату (міцність і стиранність) трохи вище, що обумовлено більш ретельною підготовкою шихти в умовах лабораторних дослідів. Слід також зазначити, що отриманий агломерат був більш оплавлений і мав щільну макроструктуру. Застосування такого агломерату при відновлювальній плавці знижує реакційну здатність внаслідок малої питомої поверхні.

З метою підвищення відновлювальності агломерату провели спікання з використанням в аглошихту розпушувачів − лушпиння зерна. У дослідах використовували лушпиння зерна соняшнику, що містить 2,5% золи, 7% вологи, 12% твердого вуглецю, решта леткі. Вводили 2-3% лушпиння. Пористість готового агломерату підвищилася на 20-22%.

Для визначення рівня спікання вторинних матеріалів з марганцевими концентратами аглошихти був проведений хімічний аналіз звороту і агломерату по фракціям (табл. 3.14). Порівняльний аналіз отриманих результатів показує, що спікання агломерату з використанням непідготовленої марганецьвмісної сировини (варіант 4) не забезпечує високу спікливість дрібнодисперсних вторинних матеріалів з марганцевими концентратами. Тому значна частина шламів і пилу попадає в зворот. Спікання шихти аглокласу забезпечує більш рівномірний розподіл вторинних матеріалів в загальній масі агломерату (варіант 6).

Таблиця 3.14. Хімічний склад звороту (1-7) і марганцевого агломерату (6-11) по фракціям*

№	Фракція, мм	Вміст компонентів, %								
		Mn	SiO_2	Fe	CaO	MgO	$A1_2O_3$	P	R_2O	S
1.	-0,25	26,5	20,6	5,2	6,3	1,8	2,0	0,224	2,9	0,92
		32,3	22,4	3,1	5,5	1,9	2,0	0,220	2,6	0,78
2.	+0,25	28,3	25,2	4,1	6,2	1,7	2,0	0,205	3,75	0,70
		34,1	24,1	3,4	5,7	2,0	1,9	0,210	2,90	0,74
3.	+0,50	29,1	30,0	2,9	6,3	1,5	1,9	0,200	2,45	0,63
		35,2	26,2	2,0	6,0	2,1	2,0	0,200	2,50	0,65
4.	+1,0	36,3	22,6	2,4	6,9	1,6	2,1	0,290	2,35	0,60
		35,4	22,3	3,2	5,9	1,3	2,0	0,220	2,20	0,62
5.	+3,0	37,4	18,5	2,1	7,9	2,1	2,0	0,215	2,35	0,42
		36,2	20,5	3,6	6,3	1,9	2,1	0,210	2,20	0,51
6.	+5,0	39,0	18,8	2,1	8,2	2,5	2.0	0,255	2,2	0,28
		36,5	21,1	3,0	6,4	2,1	2,1	0,230	2,1	0,30
7.	+7,0	36,6	19,2	2,5	9,3	2,4	1,9	0,225	2,0	0,27
		36,9	23,2	2,9	6,7	2,3	2,0	0,220	2,1	0,29
8.	-0,5	30,4	19,1	4,4	8,3	1,6	1,9	0,201	1,35	0,24
		35,2	23,6	3,4	5,8	2,0	2,1	0,200	2,0	0,25
9.	-5,0	37,1	21,2	2,9	7,5	2,4	1,9	0,209	2,36	0,20

		37,3	24,2	2,6	6,6	2,5	2,0	0,205	2,4	0,21
10	+5,0	37,5	22,3	2,8	7,8	2,4	1,9	0,207	2,43	0,24
		37,6	25,1	2,3	6,4	2,6	2,1	0,204	2,3	0,25
11.	+10,0	37,2	23,3	4,1	7,3	2,4	2,0	0,206	2,45	0,20
		37,4	24,8	2,4	6,7	2,4	2,1	0,200	2,5	0,22

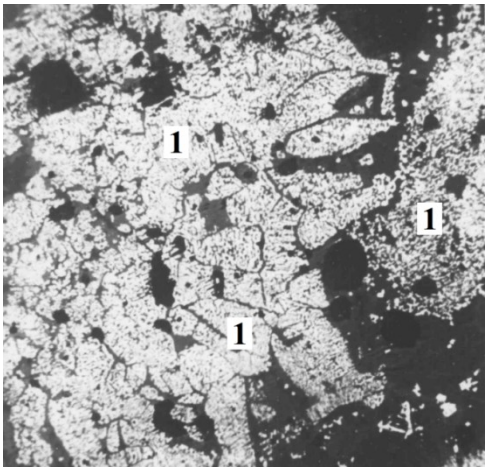
Чисельник – варіант 4, знаменник – варіант 6

3.8.3 Мікроструктура агломерату, одержаного з використанням в шихті вторинних матеріалів феросплавного виробництва

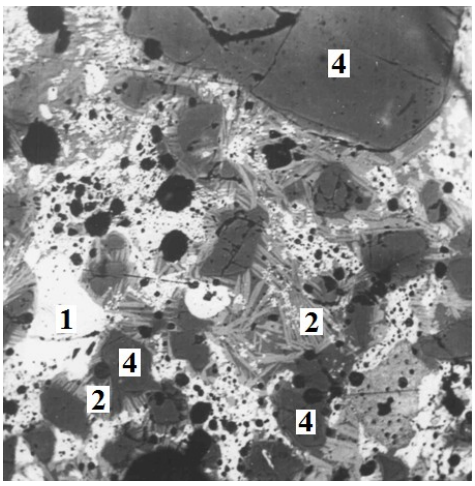
Виконаний петрографічний аналіз мікроструктури зразків агломерату свідчить про те, що в процесі агломерації марганцеворудної сировини з вторинними матеріалами, що містять металеві включення феросплавів, окислення їх практично не спостерігається.

Характерною особливістю агломерату є перевага силікатної складової і неоднорідна структура, обумовлена складовими шихти. Ділянки агломерату складені окисним концентратом, представлені гаусманітом, тефроїтом і склом (рис. 3.14 а, б), а карбонатним − складаються з твердих розчинів $CaO \cdot MnO$, $CaO \cdot Mn_2O_3$ і силікатних твердих розчинів змінного складу.

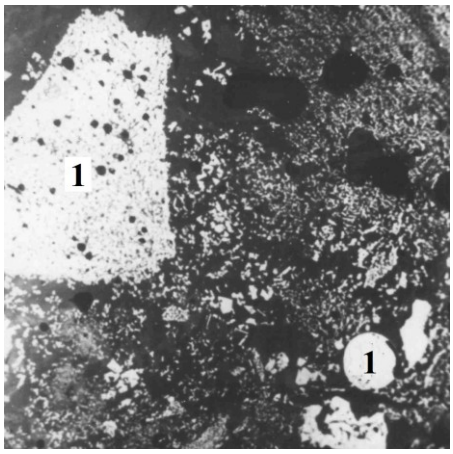
Дрібні частки пилу і шламів зазнали ті ж зміни, що і окисний концентрат (рис. 3.14 в), а ступінь відновлювальності більших агрегатів значно нижче. При нагріванні такі агрегати втратили структурно зв'язану воду, а при охолодженні знову були гідратовані. Тефроїт і скло в них не сформувалися, цементуюча зв'язка відсутня, і при виготовленні шліфів такі агрегати викришуються (рис. 3.14 г). Склоподібні і приховано кристалічні великопористі шматочки спека розташовані в основному по периферії, про що свідчить безліч кратерів − слідів виходу газової фази (рис. 3.14 д).



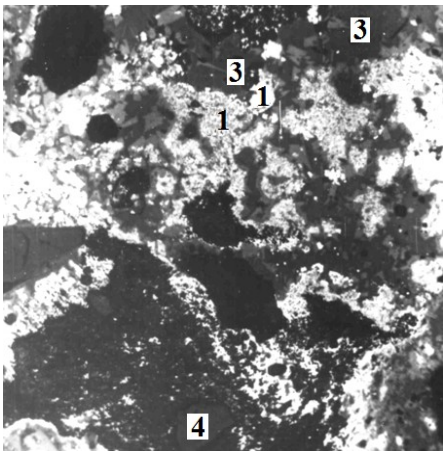
а



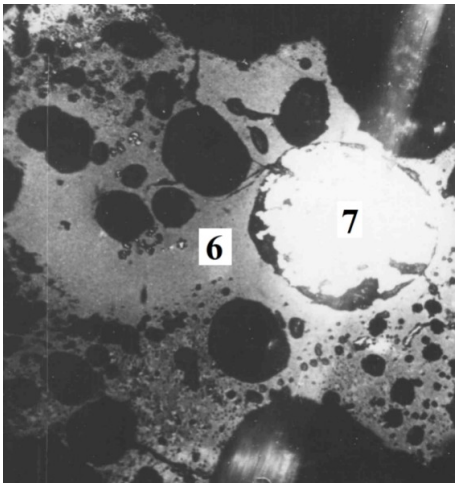
б



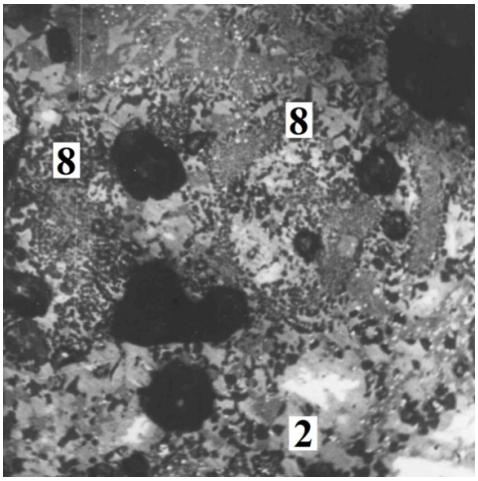
в



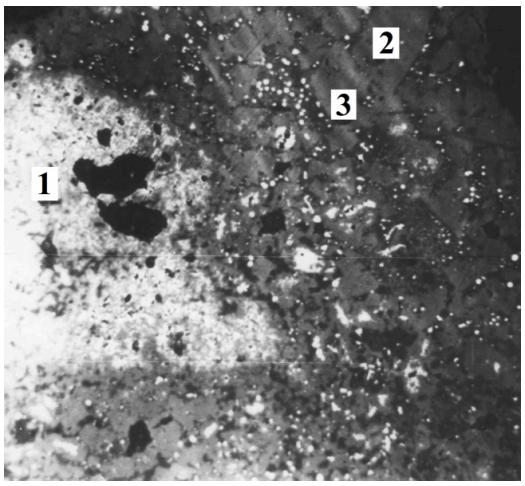
г



д



е



ж

1 - гаусманіт, 2 - тефроїт, 3 - скло, 4 - кварц, 5 - гідратований агрегат шламу, 6 – склоподібний граншлак, 7 - метал, 8 - дисперсні виділення крістобаліта, чорне – пори

Рисунок 3.14. Мікроструктура агломерату з добавками вторинної сировини: а, б − ділянки агломерату, розташовані біля окисного концентрату; в, г − біля пилу і шламу; д,е,ж – ділянки пилу і шламу; світло відбите, × 210

Більш дрібні шматочки шлаку розплавилися, частково прореагували з концентратом, внаслідок перекристалізації утворили тефроїт і кристобаліт (рис. 3.14 е, ж). Частинки металоконцентрату, а також прикордонна область не зазнали ніяких змін.

Аналіз сучасного стану інтенсифікації агломераційного виробництва, підвищення якості продукції та утилізації дрібнодисперсних вторинних матеріалів показав, що найбільш перспективним напрямком є вдосконалення методів підготовки аглошихти до спікання, що включають усереднення шихтових матеріалів, дозування, змішування, окомкування з зволоженням, підігрів аглошихти, загрузку на аглоленту. Для отримання якісного агломерату та забезпечення високої; продуктивності агломашин особливі вимоги пред'являються до гранулометричного складу шихтових матеріалів − крупність шихти повинна становити 0,3-0,5 мм, коксового дріб'язку 1,0-2,0, звороту − 3,0-5,0 мм. Найбільш раціональним способом утилізації дрібнодисперсних вторинних матеріалів є їх агломерація спільно з основною

рудної складовою аглошихти. Дослідження речовинного складу вторинної марганецьвмісної сировини показало, що він представлений оксидами марганцю, заліза, карбонатами, силікатами, кварцом і вугіллям. За вмістом марганцю пил і шлами не поступаються карбонатному концентрату 1 сорту.

3.9 Теоретичний аналіз формування фаз при виплавці силікомарганцю з застосуванням одержаного дослідного агломерату АМНВ-2Г

3.9.1 Термодинамічне моделювання розподілу фаз в системі метал−шлак–газ при виплавці силікомарганцю.

Процес виплавки феросилікомарганцю МнС17 із застосуванням в складі шихти марганцевих концентратів, агломерату АМНВ-2 виробництва БЗАФ, кварциту і вуглецевого відновника (коксика) характеризується складною фізико-хімічним взаємодією компонентів в гетерогенній дев’ятікомпонентій системі Mn - Si - Fe - Ca - Al - Mg - O - P - S - C. Розрахунок термодинамічної рівноваги фаз в цій системі проводили з використанням програми ОРАКУЛ методом мінімізації енергії Гіббса. Термодинамічне моделювання рівноваги фаз проводили в інтервалі температур 1550-1800°С з кроком 50^{o}С і тиску 1 атм для умов закритої системи. В якості вихідних матеріалів були обрані шихтові компоненти, найменування та хімічні склади яких наведено в таблиці 3.15.

Таблиця 3.15. Хімічний склад вихідних шихтових матеріалів для комп'ютерного моделювання термодинамічної рівноваги газової, шлакової і металевої фаз в залежності від температури

Найменування матеріалу	Вміст компонентів,% мас.								
	MnO_2	MnO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	P	C
Агломерат АМНВ-2	-	56,0	23,5	2,6	3,7	2,0	3,4	0,20	0,20
Концентрат оксидний 1 сорту	46,0	16,8	15,4	1,7	3,3	1,4	2,1	0,20	0,37
Кварцит	-	-	98,5	0,5	0,1	-	-	-	-
Коксик	-	-	15,0	2,5	0,6	-	-	-	76,0

Колоша шихти складалася з марганцевого концентрату (990 кг), марганцевого агломерату (775 кг), коксика (431 кг), кварциту (386 кг) згідно з усередненими даними. Склад колоши шихти, використовуваної в розрахунку, наведено нижче (табл. 3.16) з розрахунку на кінцевий вміст фосфору 0,4% в металевій фазі (феросилікомарганець марки МнС17).

Таблиця 3.16. Компонентний і хімічний склади колоши шихти, прийняті в розрахунковому моделюванні термодинамічної рівноваги фаз

Наймену-вання	MnO_2	MnO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	P	S	C	Всього
Маса компонента, кг	456	600	780	50	80	37	48	3,6	5,8	330	2390,4
Вміст, мас. %	19,07	25,10	32,63	2,09	3,35	1,55	2,02	0,15	0,24	13,8	100

Як встановлено на основі результатів математичного моделювання на змінення маси металевої і шлакової фаз впливає температура. Підвищення температури від 1550°С до 1800°С супроводжується зменшенням маси шлаку і металу при збільшенні маси газової фази.

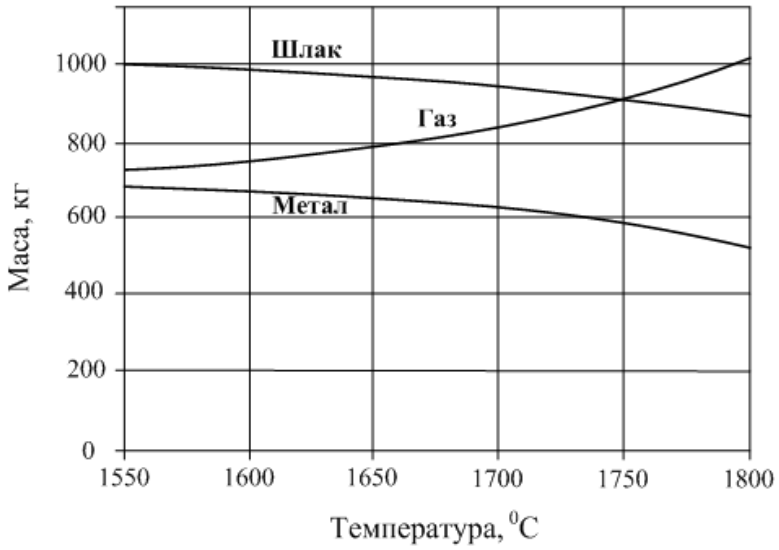


Рисунок 3.15. Залежність зміни маси металевої, шлакової і газової фаз від температури за результатами моделювання

Отримані залежності (рис. 3.15) підтверджуються результатами моделювання впливу температури на компонентний склад газової, шлакової і металевої фаз, представлених на рис. 3.16, 3.17, 3.18. Підвищення вмісту $SiO_{газ}$ в газовій фазі обумовлено розвитком реакції взаємодії SiO_2 з вуглецем:

$$SiO_2 + C = SiO_{газ} + CO_{газ}, \qquad (3.7)$$

$$lgK = lg(P_{SiO}/P_{CO}) = -35444/T + 17{,}19.$$

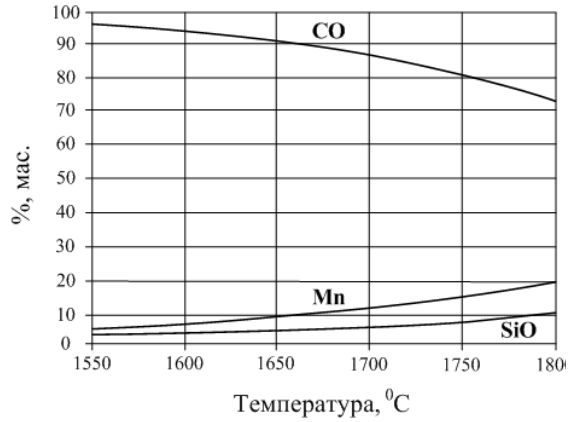


Рисунок 3.16. Склад газової фази

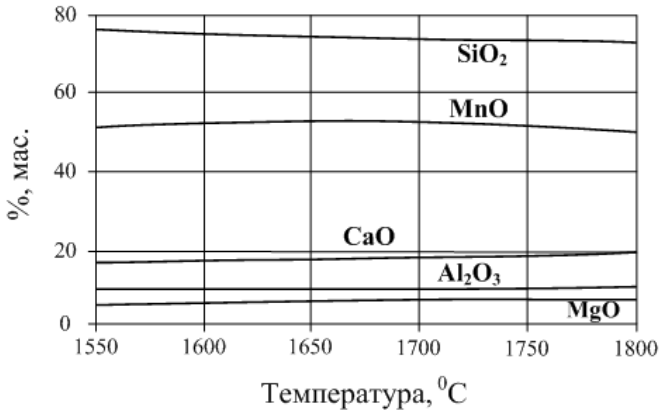


Рисунок 3.17. Склад шлаку

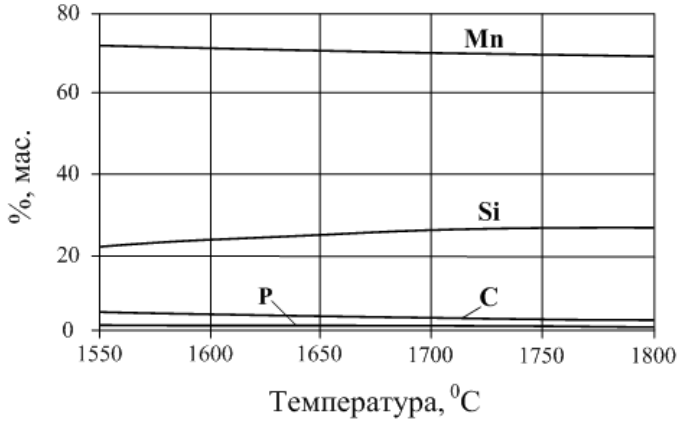


Рисунок 3.18. Склад металевої фази

Для розрахунку фазових рівноваг в системі Si-O-C [53] були покладені наявні в літературі характеристики елементарних реакцій дисоціації сполук на молекули й атоми і відомості про пружність насичених парів конденсованих фаз. В трьохкомпонентній системе Si – O – C, згідно правилу

фаз, у рівновазі можуть співіснувати максимум п’ять фаз: чотири конденсованих (SiO_2, Si, SiC и C) и газова. Утворення газової фази здійсненне лише при появі конденсованої кремнекислородної фази, тобто при перетворенні SiO_2 в SiO або в розчин (SiO_2 - SiO). Формально це може бути описано рівнянням матеріального балансу процесу колективної віддачі кисню зернами (кристалами) кремнезему:

$$nSiO_{2(к)} + (1\text{-}x)C_{(к)} = (1\text{-}x)CO_{(г)} + xSiO_{(г)} + [Si_{(n\text{-}x)}O_{(2n\text{-}1)}]_{(к)} \qquad (3.8)$$

В цьому випадку $SiO_{(г)}$ є продуктом, похідним від $SiO_{(2\text{-}x)(к)}$. Згідно з наявними даними в твердому стані SiO_2 може втрачати малі кількості кисню, внаслідок чого в розчині SiO_2-SiO активність SiO_2 практично не відрізняється від одиниці. Викладена інтерпретація рівноваг взаємодії SiO_2 з вуглецем задовольняє особливостям взаємодії при допущенні розупорядкування кристалічної решітки SiO_2 з малою втратою кисню.

З ростом температури при виплавці феросилікомарганцю підвищується вміст марганцю у газовій фазі у вигляді пари марганцю, що випливає з температурної залежності тиску пари марганцю над рідким марганцем в інтервалі температур $1517 \le T \le 2353$ К [11]:

$$\lg P_{Mn}\,(Па) = 20{,}005 - 14850 / T - 2{,}52 \cdot \lg T. \qquad (3.9)$$

Аналізуючи зміну компонентів складу шлакової та металевої фаз (рис. 3.17, 3.18), слід розглядати отримані дані як передбачувані результати для закритої багатокомпонентної системи, в тому числі і без урахування низки факторів. Так, з ростом температури підвищується концентрація кремнію, розчиненого в металевій фазі, що, як відомо, закономірно призводить до зниження вмісту вуглецю (табл. 3.17).

Таблиця 3.17. Вплив підвищення температури на рівновагу складів металевої фази за даними моделювання термодинамічної рівноваги компонентів

Температура, °С	Вміст елементів,% мас.			
	Mn	Si	C	P
1550	69,47	20,11	4,07	0,56
1600	68,87	21,29	3,37	0,57
1650	68,30	22,31	2,74	0,59
1700	67,74	23,76	1,68	0,62
1750	67,17	23,76	1,68	0,66
1800	66,52	24,02	1,26	0,73

Підвищення температури в інтервалі 1550-1800°С істотно впливає на розподіл марганцю і кремнію в газовій, металевої і шлакової фазах (табл. 3.18).

Таким чином, підвищення температури (від 1500°С до 1800°С) в розглянутій 9-ти компонентній системі супроводжується зниженням кількості марганцю, що переходить в металеву фазу від 63,78 (1550°С) до 47,2% (1800°С). Також зменшується в меншому ступеню кількість марганцю, що переходить в шлакову фазу від 33,9% до 28,2%. Разом з тим, кількість кремнію, що переходить в шлакову фазу, при підвищенні температури від 1550°С до 1700°С збільшується (відповідно 37,5% і 39,6%), а понад 1700°С знижується до 34,7%.

Таблиця 3.18. Вплив температури на розподіл елементів феросилікомарганцю між газовою, шлакової і металевої фазами

Температура, °С	Розподіл елементів між фазами					
	Марганець			Кремній		
	газ	метал	шлак	газ	метал	шлак
1550	2,3	63,7	33,9	0,7	37,5	61,8
1600	4,0	61,9	34,0	1,3	39,0	59,7
1650	6,7	59,7	33,6	2,4	39,7	57,9
1700	10,6	56,9	32,6	4,4	39,6	56,1
1750	16,2	52,9	30,8	7,9	38,1	54,0
1800	24,5	47,2	28,2	14,0	34,7	51,3

При підвищенні температури в інтервалі 1550-1800°С знижується кількість марганцю, що переходить в металеву фазу. Кількість кремнію, що переходить в металеву фазу збільшується, а потім знижується. Кількість марганцю, що переходить в газову фазу, при підвищенні температури в досліджуваному інтервалі 1550-1800°С істотно збільшується, що супроводжується зростанням втрат марганцю.

3.9.2 Розрахункова оцінка ступеню завершеності тепло- і масообмінних процесів реагуючих фаз при формуванні марганцевих сплавів.

Інформацію про розташування фаз в реакційних зонах в печі дають виломки з промислових печей. Внутрішня частина силікомарганцевої печі, описаної на основі аналізу виломок 16 МВт печі [54-56], включала в себе зону попереднього нагріву, первинну зону відновлення і зону коксового шару. Різні шихтові матеріали при попаданні в зону підвищених температур зазнають різні фазові перетворення і взаємодіють з вуглецем, що впливає на витрату коксу та електричної енергії, кількості шлаку і його склад, а також продуктивність печі. Процес утворення силікомарганцю складається з декількох стадій. Спочатку розвиваються процеси відновлення вищих оксидів марганцю MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4 за участю CO, а потім MnO по реакції прямого відновлення до карбіду марганцю. Оксиди заліза відновлюються до металевого заліза. Як зазначено [57, 58], стадія формування рідкого шлаку і відновлення оксидів марганцю завершується у верхній частині коксового шару, температура якого буде знаходитися в діапазоні від 1823К до 1873К [59].

Як встановлено раніше [58], вуглецевотермічне відновлення оксидів марганцю з руди йде зазвичай в присутності заліза, в результаті чого виникає рідка металева фаза Mn-Fe-C, що істотно впливає на термодинаміку і кінетику процесу. Однак, процес відновлення манганозіта може супроводжуватися утворенням легкоплавкої евтектики $MnO\text{-}SiO_2$ при

контакті MnO з SiO_2 руди або кремнеземом шихти. У цьому випадку виникають локальні обсяги рідкого шлаку, які при своєму стікання в ванну печі можуть взаємодіяти з твердими шихтових матеріалів. Найбільш ймовірними місцями виникнення локальних обсягів металевої фази є місця безпосереднього контакту MnO з вуглецем коксу, а також поверхня контакту шлакової фази з вуглецевим відновником.

Виникнення обсягів шлакової фази можливо за рахунок утворення легкоплавкої евтектики безпосередньо з марганцевої руди як на поверхні самої руди, що містить кремнезем, так і при утворенні легкоплавкої евтектики в місцях контакту марганцевої руди і SiO_2 кремнезему. При своєму русі вниз локальні обсяги металу, а також і шлак, можуть зливатися в більш великі обсяги, які розтікаються у вигляді плівок по шматках твердих шихтових матеріалів і при своєму русі вниз взаємодіють з ними, тобто можлива взаємодія плівок металу і шлаку як з шматками коксу, так і з шматками інших шихтових матеріалів. Плівки шлаку і металу, які стікають, в кінці свого руху утворюють краплі металу і шлаку, які при своєму відриві від твердих кускових шихтових матеріалів потрапляють в шар шлаку. Краплі шлаку асимілюються рідким шлаком, збільшуючи його масу, а краплі металу при своєму русі через шар шлаку взаємодіють з ним. Відрив крапель металу може відбуватися як на границі тверде-газ, так і на границі тверде-шлак. У ванні печі в результаті цих процесів формуються обсяги металу і шлаку, на поверхні розділу яких також може відбуватися масообмін між ними.

При русі рідких крапель металу в шарі шлаку інтенсивність масообміну між краплею металу і шлаком, в якому вона осідає, пов'язана з режимом руху краплі і кінетичними характеристиками взаємодіючих середовищ. Режим руху краплі визначається величиною числа $\mathrm{Re} = \frac{w \cdot d}{\nu}$, яке залежить від характерного розміру краплі ($d_к$), швидкості її руху (w) і в'язкості шлаку (ν), в якому вона осідає. У зв'язку з цим виникає необхідність визначення відривного діаметру крапель металу. Розрахунок відривного діаметру крапель проводився за рівнянням, наведеному в [60]:

$$d_k = 1{,}75\sqrt[3]{c(\Theta_k)}\sqrt{\frac{\sigma}{g(\rho_м - \rho_ш)}}, \qquad (3.10)$$

де $c(\Theta_k)$− функція, що залежить від величини крайового кута; σ − поверхневий натяг на межі метал-шлак; $\rho_м$ та $\rho_ш$ − щільності металу і шлаку відповідно. Невизначеність форми шматків твердих шихтових матеріалів не дозволяє однозначно розрахувати відривний діаметр крапель металу.

У зв'язку з цим визначали можливі мінімальний і максимальний відривний діаметр крапель. Як видно з рівняння (3.10) краплі мінімального розміру утворюються на границі газ-тверде, а максимального розміру − на межі метал-шлак. У розрахунку прийняті за даними [60] значення функції $c(\Theta_k)$ в межах 0,5-0,9. Прийнято наступні межі значень поверхневого натягу (температура 1500^0 С): для металу − 0,7-0,8 Н/м, для шлаку − 0,3-0,35 Н/м, кінематична в'язкість $2\cdot10^{-4}$-$5{,}7\cdot10^{-4}$ м^2/с. Щільність металу − 6000 кг/м^3, щільність шлаку 2700-2900 кг/м^3. Для подальших розрахунків відривні діаметри крапель, розраховані за виразом (3.10), становлять: для металу 4,5-9 мм, для шлаку 4,5-7 мм. Згідно [61], режим переміщення крапель металу через шлак може бути визначений за граничним значенням числа Архімеда:

$$Ar = \frac{gl^3}{\nu^2}\cdot\frac{(\rho_т - \rho_ж)}{\rho_т}. \qquad (3.11)$$

Для Ar<36 − ламінарний режим руху, для 36<Ar<83000 − перехідний, Ar>83000 − турбулентний режим. Для прийнятих в даній роботі значень відривного діаметру крапель і в'язкості визначені мінімальне значення числа Ar=2,94, що вказує на ламінарний режим руху крапель, і максимальне значення числа Ar=190,7, що відповідає перехідному режиму руху. Швидкість осадження крапель металу при ламінарному режимі руху розраховується за рівнянням Стокса:

$$W = \frac{2}{9} r_k^2 \cdot g \frac{\rho_м - \rho_{шл}}{\eta}; \quad (3.12)$$

для перехідного режиму [61] рекомендується рівняння:

$$W = \frac{0{,}78 \cdot d_k^{1{,}14} (\rho_м - \rho_{шл})^{0{,}715}}{\rho_м^{0{,}285} \cdot \eta^{0{,}43}}. \quad (3.13)$$

Швидкість осадження, розрахована за рівнянням (3.12) і (3.13), для ламінарного режиму руху становить 0,06 м/с, для перехідного 0,08 м/с, відповідно для знайдених швидкостей осадження крапель числа *Re* становлять 0,45 і 3,5. Перше значення числа *Re* за [61] відповідає ламінарному режиму руху (*Re*<2), друге − перехідному (2<*Re*<500). При середній товщині шару шлаку близько 200 мм час осадження краплі металу через шар шлаку становить2,5 - 4 с.

Представляє також інтерес гідродинамічна взаємодія краплі шлаку, яка висить, з газовим потоком, що складається з CO. При середній питомій продуктивності феросплавної печі 80-85 кг/годину з 1 м^2 площі поду, вихід газів становить 0,8-0,9 м^3/кг, при порозності твердої шихти 0,3-0,5, температурі газу 1500^{0}C середня швидкість газового потоку складає 0,35-0,5 м/с. Прийнято для CO ν=1,8·10^{-4} м^2/с. Для середнього діаметра краплі 4,5 мм величина числа *Re* становить 18-22.

Для оцінки інтегрального масообміну між шлаком і краплями металу, які осідають у ньому, необхідні відомості про частоту утворення крапель металу. При вищевказаній годинній продуктивності феросплавної печі щосекундне утворення металу на 1 м^2 площі поду становить 0,023-0,025 кг/(м^{2}с) або 3,8·10^{-6}-4·10^{-6} м^3/(м^{2}с). При кратності шлаку 0,9-1,1 обсяг шлаку складає 8·10^{-6}-8,5·10^{-6} м^3/(м^{2}с). Для крапель металу радіусом 0,002-0,0045 м обсяги крапель − 3,3·10^{-8}-4·10^{-7} м^3. При цьому частота утворення крапель металу буде перебувати в межах 10-120 од./(м^2·с). Для крапель шлака радіусом 0,002-0,0035 м обсяги крапель складають 3,4·10^{-8}-1,8·10^{-7} м^3.

Частота утворення крапель шлаку 50-250 од./(м^2·с).

Для крапель металу діаметром 4,5-9 мм, які реально можуть утворитися в процесі плавки і осідають в шлаку, встановлено змішане лімітування зовнішнім і внутрішнім теплообміном. Незалежно від початкової температури крапель металу за час осадження їх у шлаку вони набувають температуру шлаку. Між висить краплею шлаку і газовим потоком, що омиває краплю реалізується змішаний режим обмеження процесу теплообміну, досягається практично повне завершення процесу теплообміну між краплею шлаку і газовим потоком, що її омиває. Прогрів висять крапель металу, що омиваються газовим потоком також буде практично завершений.

Массообмін для краплі металу, осаджувати в шлаку, лімітується зовнішньою дифузією. Процеси масообміну між краплями металу, які осаджуються в шлаку, практично не розвиваються головним чином в зв'язку з високим дифузійним опором шлаку.

Були проведені розрахунки для крапель металу розміром від 0,1 мм до 10 мм. При цьому для крапель металу діаметром до 1мм $Bi_д$ <0,1, що свідчить про чисто зовнішнє лімітування процесу масообміну. Результати розрахунку масообміну для крапель металу, що проходять через шар шлаку товщиною 0,2 м, показують, що для крапель металу діаметром до 0,5 мм процес масообміну практично завершується, а для крапель діаметром більше 2,5 мм практично не починається.

Для розрахунку масообміну краплі шлаку, що омивається газовим потоком, прийняті значення коефіцієнта дифузії CO в газовому потоці: $4{,}6\cdot10^{-6}$ м^2/с. З огляду на можливу взаємодію газового потоку CO з MnO шлаку, приймаємо величину коефіцієнта дифузії Mn^{2+} в шлаку $1{,}1\text{-}10^{-10}$ м^2/с. Розрахунком отримані величини Sc = I0-I2, значення $Bi_д$ становить близько 50000, що свідчить про повне лімітування процесу дифузією в шлаку. Величина $Fo_д$ = 0,0002-0,0004. Розрахункова величина Θс близька до 0, що також свідчить про практичну відсутність взаємодії крапель шлаку з газовим потоком.

Отже, теплообмін між краплями металу і шлаку та газовим потоком, що омиває їх, і краплями металу, які осаджуються крізь шлак, практично повністю завершується. У той же час масообмін між краплями шлаку і омиваючим їх газовим потоком і краплями металу діаметром більше 2,5 мм, які осаджуються в шлаку, практично не протікає.

3.10 Твердофазні реакції між компонентами шихти в зонах горіння твердого палива

3.10.1 Синтез експериментальних даних агломераційних процесів спікання мінеральної сировини.

Як відомо, агломераційна суміш частково плавиться і проходить ряд реакцій, що утворюють агломераційний пиріг. Існує внутрішній зв'язок між параметрами процесу та реальною якістю агломерату, яку він одержує в процесі спікання. В наукових працях С.Т. Ростовцева, Л.А. Сігова, В.А. Шурхала, В.І. Коротіча, Г.Г. Єфіменка, С.І. Хітрика, А.Т. Хвічія були встановлені основні закономірності агломераційних процесів переробки залізо- та марганецьвмісних руд. Є ряд досліджень щодо встановлення параметрів агломераційного процесу та реальної якості одержаного агломерату. Застосовано чисельні методи для одержання параметрів технологічного процесу - опір потоку, тепловий стан агломераційного шару та склад газів [62-65]. Значна увага приділяється розгляду фазового складу рідких фаз, що виникають у процесі підвищення температури при спіканні сировини. Недостатньо розглянуті реакції між компонентами вихідної шихти при помірних температурах. Металургійні властивості агломерату визначаються його макро- та мікроструктурою. Формування текстури агломерату в процесі спікання та її вплив на властивості залізорудного агломерату розглянуто в наукових працях [66-69]. Більш складним є процес формування фазового складу і мікроструктури спеченого агломерату, які діють на його металургійні властивості, що пов'язано з можливістю

протікання різних реакцій відповідно до складного мінерального складу вихідної сировини.

В системі Mn-O утворюються оксиди MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4 і MnO, склад і властивості яких залежать від температури і окислювального потенціалу газової фази [32]. При нагріванні вищих оксидів марганцю, катіони яких мають валентність вище двох, вони термічно дисоціюють і перетворюються в нижчі оксиди. Ці перетворення за даними різних літературних джерел відбуваються при температурах, наведених нижче

$$MnO_2 \xrightarrow{480\text{–}520^0C} Mn_2O_3 \xrightarrow{870\text{–}950^0C} Mn_3O_4 \xrightarrow{\approx 1300^0C} MnO \xrightarrow{1845^0C} рідкий\ розплав \quad (3.14)$$

Залежно від виду марганцевої руди можуть в більшій чи меншій мірі міститися гідроксидні мінерали марганцю - манганіт (γ-MnOOH), псиломелан ($MnO \cdot MnO_2 \cdot H_2O$). В умовах високих температур гідроксиди марганцю дегідратують, а продукти розкладання гідроксидів - оксиди піддаються термічній дисоціації [70]. Нижче наведена схема ймовірної послідовності перетворення манганіту при нагріванні:

$$\gamma - MnOOH \cdot nH_2O \xrightarrow[Дегідратація]{60-140^\circ C} \gamma = MnOOH \xrightarrow[Дисоціація]{150-250^\circ C} \rightarrow MnO_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow \xrightarrow[Дисоціація]{430-600^\circ C} \rightarrow Mn_2O_3 \xrightarrow[Дисоціація]{920-1600^\circ C} \rightarrow Mn_3O_4. \quad (3.15)$$

Псіломелан $MnO \cdot MnO_2 \cdot H_2O$ перетворюється в гаусманіт через стадію втрати H_2O з утворенням MnO (OH), а потім Mn_3O_4. Продуктами реакції розпаду $Mn(OH)_2$ є оксид марганцю і H_2O.

Термічна дисоціація карбонатних мінералів у складі марганцевих карбонатних руд відбувається з карбонату марганцю $MnCO_3$. У природному мінералі родохрозиті $MnCO_3$ атом марганцю може заміщатися елементами Fe, Mg, Ca та ін. [11]. За аналогією з дисоціацією карбонату кальцію $CaCO_3 \leftrightarrow CaO + CO_2$, реакцію дисоціації карбонату марганцю можна уявити $MnCO_3 \leftrightarrow MnO + CO_2$, енергія активації дисоціації карбонату марганцю $E_{акт}(MnCO_3) = 205$ кДж/моль.

3.10.2 Опис температурних зон шихти для здійснення реакцій при агломерації.

Випаровування гігроскопічної вологи шихти при агломерації відбувається в зоні сушки і підігріву шихти товщиною до 30 мм зі швидкістю 30-35 г/(м^2·с). Встановлено, що практично при будь-якій вертикальній швидкості спікання сушка шихти встигне завершитися під зоною горіння твердого палива. Портландіт $Ca(OH)_2$ починає дисоціювати від температури 450°С. Цей процес супроводжується втратою міцності рудних грудок в зоні підігріву і сушки і погіршенням газопроникності шару, що спікається.

При агломерації сидерітових ($FeCO_3$) і родохрозитових ($MnCO_3$) руд реакції дисоціації карбонатів заліза і марганцю також значною мірою завершуються в зоні максимальних температур (основними твердими продуктами дисоціації в даному випадку відповідно є Fe_3O_4 і Mn_3O_4). При агломерації, наприклад, болгарських родохрозитових руд до 60% всього $МпCO_3$ шихти входить в зону горіння твердого палива, де на дисоціацію карбонатів витрачається велика кількість теплоти. Введення вапняку $CaCO_3$ і доломітизованого вапняку $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ в агломераційну шихту дозволяє отримувати офлюсований агломерат [72, 73].

Дисоціація вапняку відбувається у верхній частині зони підігріву шихти, але головним чином в зоні горіння твердого палива. В середньому, як показують розрахунки, тривалість цього процесу при агломерації не перевищує двох хвилин, що змушує пред'являти жорсткі вимоги до крупності вапняку. У той час, як навколо палаючих частинок палива відчувається брак кисню, переважають високі температури і відновна атмосфера, а також є прямий контакт палива з рудними частинками, в сусідніх об’ємах, де паливо відсутнє, просочується нагріте вище зони горіння повітря, існує окислювальна атмосфера. У зв'язку з цим газова фаза від агломераційних установок містять 3-5% O_2. Співвідношення чисел об’ємів першого і другого роду в зоні горіння залежить від витрати коксового дріб'язку на процес спікання. При низьких витратах палива в зоні горіння переважають об’єми, через які просочується

нагріте повітря. Якщо спікається гаусманітова шихта, то в цих об’ємах йде інтенсивне окислення гаусманіта Mn_3O_4 до брауніта Mn_2O_3 і процес в цілому є окислювальним. У тепловому балансі агломерації в цьому випадку необхідно враховувати тепло, що виділяється при окисленні гаусманіта, який є тут своєрідним додатковим паливом. Зворотну картину спостерігають при збільшенні витрати коксового дріб'язку до нормального і підвищеного.

При цьому об’єми шихти, в яких відсутнє тверде паливо, грають все меншу роль, поки не зникнуть зовсім. Навколо палаючих частинок коксового дріб'язку йде інтенсивне відновлення піролюзита MnO_2, брауніта Mn_2O_3 і гаусманіта Mn_3O_4 шихти. Готовий продукт містить більше MnO, ніж вихідна шихта. При досить великих витратах палива відновлення може забезпечити отримання не тільки гаусманітового, але і манганазітового агломерату. При витраті коксового дріб'язку понад 10% в структурі агломерату з'являються сліди металевого марганцю, при підвищенні вмісту твердого палива в шихті ступінь металізації марганцевого агломерату (100 $Mn_{мет} : Mn_{заг}$) підвищується.

3.10.3 Моделювання рівноваги фаз при реалізації твердо фазних взаємодій компонентів вихідної шихти.

Реакції між твердими реагентами значно відрізняються від реакцій розчинах і розплавах. Першим продуктом твердофазної реакції, незалежно від вихідного співвідношення реагентів, є речовина з найменшою молярної теплотою плавлення і мінімальної поверхневою енергією (найчастіше це речовина з найбільш простою будовою решітки).

Друга відмінність твердофазних реакцій - вирішальним фактором протікання реакцій є не хімічна спорідненість реагентів, а наявність безпосереднього контакту реагуючих речовин. При спіканні офлюсованих шихт (окатишів) ця особливість реакцій у твердій фазі призводить до того, що, незважаючи на більшу хімічну спорідненість CaO і SiO_2, ніж CaO і Fe_2O_3, через малу їх кількість (CaO і SiO_2), в твердій фазі утворюються головним

чином ферити кальцію. Для реакцій у твердій фазі важливе значення має і природа твердого продукту реакції. Розташовуючись на контакті реагуючих речовин, продукт реакції може істотно гальмувати реакцію, створюючи додаткові труднощі для дифузії реагентів.

Цікавою особливістю реакцій у твердій фазі є той факт, що незалежно від маси речовин, які вступають в реакцію, при нагріванні суміші реагентів першим продуктом реакції у всіх випадках виявляється речовина з найбільш простою кристалічною решіткою або з ґратами, які легко сполучаються з кристалічними ґратами реагентів [74-76]. Реакції утворення Ca_2SiO_4 і Mg_2SiO_4 (перший продукт реакції між MgO і SiO_2) активно йдуть при 680-690°С. Як встановлено в МІСіС в 1981 р., на природу першого продукту твердофазних реакцій вирішальний вплив має температура реагентів. Так, продуктом взаємодії нагрітого до 1500°С кремнезему з холодним вапном CaO є $CaSiO_3$, в той час як холодний SiO_2 при взаємодії з нагрітим CaO до 1500°С утворює Ca_2SiO_4.

Схема взаємодії еквімолекулярної суміші кремнезем-оксид кальцію при температурі 1200°С по Iander-Hoffman [77, 78] заснована на дифузійній теорії, згідно з якою реакція відбувається на поверхні контакту фаз. Передбачається, що спочатку утворюється шар двухкальцієвого силікату, далі утворюється додатковий шар трьохкальцієвого силікату. Автори роботи вважають, що вапно дифундує значно швидше, ніж SiO_2, а трьохкальцієвий силікат, що утворюється, є нестійким при температурі нижче 1250°С і він зникає і починає швидко рости додатковий шар метасилікату кальцію.

Термодинамічний аналіз систем $CaO-SiO_2$ і $CaCO_3-SiO_2$ показує, що система $CaO-SiO_2$ аналогічна системі $CaCO_3-SiO_2$ [79]. Отримані значення змінення енергії Гібса є негативними і більша термодинамічна можливість реакції утворення метасилікату кальцію, ніж двухкальцієвого силікату [80].

Аналогічно протікають і інші реакції між твердими фазами:

MgO (1500°С) + SiO_2 (<500°С) - Mg_2SiO_4;

SiO_2 (1500°С) + MgO (<500°С) - $MgSiO_3$;

$FeO\ (1500°C) + SiO_2\ (<500°C) = Fe_2SiO_4$;

$SiO_2\ (1500°C) + FeO\ (<500°C) = FeSiO_3$;

$CaO\ (1500°C) + Fe_2O_3\ (<500°C) = 2CaO \cdot Fe_2O_3$.

Відкриття цього ефекту дозволило вперше управляти природою першого продукту твердофазних реакцій. Зазвичай в ході агломерації температури реагентів в шихті в зоні горіння твердого палива і під нею однакові, але при введенні високонагрітого звороту в холодну шихту слід враховувати вплив відмінності в температурі реагентів.

При спіканні марганцевої шихти в твердій фазі переважним є розвиток процесу утворення тефроїта $2MnO \cdot SiO_2$, при додаванні доломітизованого вапняку - кремнезем порожньої породи вступає у взаємодію з основними оксидами, що підтверджено результатами термодинамічних розрахунків та фазовим аналізом. Найменш міцною вважається силікатна зв’язка, яка представлена механічно слабкою фазою – склом, в матриці якої можуть розташовуватись кристалічні силікати (піроксени, двухкальцієвий силікат), які мають відмінні коефіцієнти лінійного розширення, та становляться основними концентраторами напруги в спеку [81-86].

Утворення тефроїтової зв'язки при спіканні марганцевого агломерату не викликає питань. Потребує встановлення тип з'єднання оксидів марганцю з основними оксидами доломітизованого вапняку. Так, при спіканні залізорудного агломерату велике значення має утворення в твердих фазах феритів кальцію з високими металургійними властивостями [87]. В літературі по доменному і агломераційному виробництву даних про такі з'єднання при агломерації марганецьвмісних матеріалів знайдено не було. Однак відомо [88], що при сплавленні без доступу кисню з оксидами металів та лугами марганець утворює солі гіпотетичних орто- і метамарганцовистих кислот (H_4MnO_4, H_2MnO_3) за реакціями:

$$CaO + MnO_2 = CaMnO_3 \text{ (метаманганат)};$$

$$2CaO + MnO_2 = Ca_2MnO_4 \text{ (ортоманганат)}.$$

Для обґрунтування вибору раціонального складу і співвідношення концентратів гравітаційно-магнітного збагачення і окисно-зернистого концентрату 2 сорту фракції 0-1 мм проведено термодинамічне моделювання рівноваги фазових складових у структурі марганцевого агломерату з використанням модуля «Equilib» програми «FACTSage 6.0» і баз даних «FTOXID» і «FACT». База даних програми містить інформацію щодо 390 з'єднань і до 48 різних розчинів. Як визначено результатами попереднього аналізу в роботі враховували фази, які є найбільш термодинамічно стабільними (їх власна активність дорівнює одиниці), а також їх вміст перевищує 10-23%. Результати розрахунку термодинамічної рівноваги мінеральних з'єднань в оксидно-силікатній системі, що характеризує склад марганцевого агломерату, при змінені температури можуть стати основою для визначення раціонального складу аглошихти і температурно-кінетичних параметрів одержання дослідного агломерату.

В якості вихідних даних досліджували склад фаз, утворення яких можливо виходячи з хімічного складу шихти для одержання дослідного агломерату, кількість компонентів яких наведено в таблиці (табл. 3.19).

Експериментальні дослідження провели в лабораторних умовах НМетАУ з метою одержання агломерату з шихти, що містить шлами збагачення марганцевої руди різного фракційного складу та застосуванням в якості сполучного при огрудкування дрібних фракцій обробленого торфу. Кількість коксика склала 10% до концентрату (зольність 21%). Якість отриманого агломерату: вихід придатного – 81,3%; міцність на удар – 3,0%; міцність на стирання – 1,5%; хімічний склад готового агломерату: $Mn_{заг}$ – 38-41%.

При проведенні термодинамічних розрахунків шихтову суміш перераховували на загальну кількість оксидів з урахуванням того, що всі леткі, волога, сірка і дисоціація карбонатів видаляються до досягнення високих температур, і цей склад, що включає тільки оксиди і вуглець, приводили до рівноваги. У газовій фазі враховували тільки CO і CO_2, які можуть утворитися

з самої шихти, без підведення повітря і газу, тому що їх точна подача і склад в зоні не відомі. З метою допустимого спрощення враховували вміст тільки основних компонентів у вихідному концентраті і агломераті (Mn, SiO_2, CaO, MgO, Al_2O_3, FeO, P). В системі з зазначеними компонентами та відповідним хімічним складом здійснювали розрахунок рівноважних фаз при 900-1300^oC (рис. 3.19).

Таблиця 3.19 - Хімічний склад марганцевих концентратів для виробництва дослідного агломерату АМНВ-2Г при використанні дрібнозернистих концентратів класів крупності 10 - 1 мм і 1 - 00 мм

№	Марганець вмісний матеріал	Хімічний склад компонентів аглошихти,%								Кількість компонентів, % мас.
		Mn	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	в.п.п.	W^d_p	
1	Концентрат 1 сорту	45,3	13,1	2,2	1,4	2,0	3,0	12,2	15,2	16,18
2	Концентрат 2 сорту	38,0	15,1	4,7	2,4	2,2	2,7	16,2	10,0	20,51
3	Концентрат 2 сорту, 10-1 мм	37,4	24,5	2,2	1,4	1,9	2,4	10,6	13,2	18,6
4	Концентрат 2 сорту, 1-00 мм	35,2	21,0	2,4	2,1	2,4	4,3	11,5	15,3	32,71
5	Карбонатний концентрат	29,4	9,5	12,2	1,9	2,1	2,3	30	9,8	12
	Агломерат АМ-2	41,6	23,1	5,7	2,3	3,0	2,9	-	-	
6	Агломерат АМНВ-2Г	39.0	26.5	5.9	2.2	2,3	3,5	-	-	-
7	Агломерат АМНВ-2Г	38.3	29,4	4.2	2,1	2,1	3.8	-	-	
8	Агломерат АМНВ-2Г	39.6	27,4	4,6	2,6	1,9	3,4	-	-	
9	Агломерат АМНВ-2Г	41,2	24,1	7,0	2,0	1,9	2,5	-	-	

Термічна дисоціація і відновлення оксидів MnO_2 і Mn_2O_3 починається при досить низьких температурах, про що свідчить різке зниження вмісту цих сполук. Також при низьких температурах спостерігається термічна дисоціація карбонатів. Розкладання $MnCO_3$ і $CaMg(CO_3)_2$ призводить до різкого підвищення вмісту CO_2 в атмосфері. Підвищення вмісту гаусманіта Mn_3O_4

якраз і викликане процесами дисоціація і відновлення піролюзиту, брауніту і родохрозиту. Спостережуване на початку процесу підвищення вмісту брауніта Mn_2O_3 пов'язано з термічною дисоціацією піролюзита MnO_2.

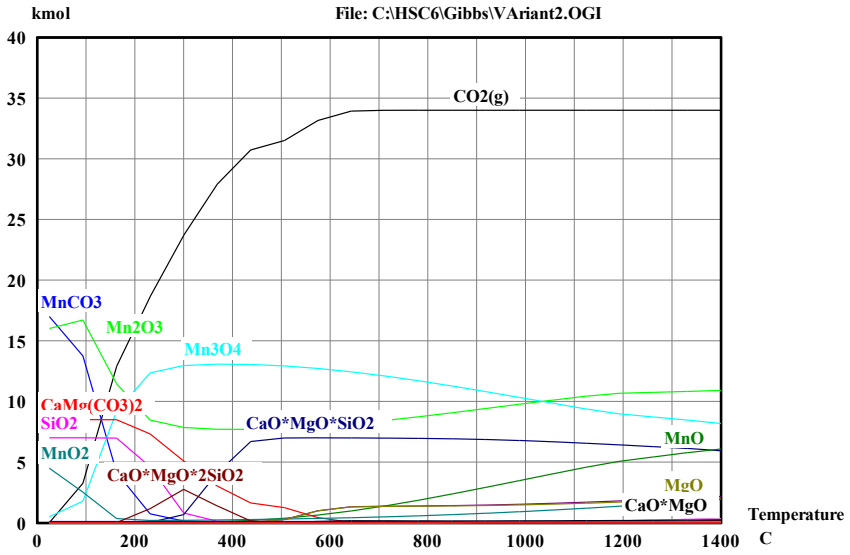


Рисунок 3.19. Термодинамічне моделювання складу фаз, утворення яких можливе в системі Mn-Mg-Ca-Si-O-C

Термічна дисоціація і відновлення оксидів MnO_2 і Mn_2O_3 починається при досить низьких температурах, про що свідчить різке зниження вмісту цих сполук. Також при низьких температурах спостерігається термічна дисоціація карбонатів. Розкладання $MnCO_3$ і $CaMg(CO_3)_2$ призводить до різкого підвищення вмісту CO_2 в атмосфері. Підвищення вмісту гаусманіта Mn_3O_4 якраз і викликане процесами дисоціація і відновлення піролюзиту, брауніту і родохрозиту. Спостережуване на початку процесу підвищення вмісту брауніта Mn_2O_3 пов'язано з термічною дисоціацією піролюзита MnO_2.

При застосуванні карбонатних руд також спостерігається термічна дисоціація карбонатів при низьких температурах. Зв'язка представлена тефроітом Mn_2SiO_4 і складними скловидними сполуками $CaO{\cdot}MgO{\cdot}SiO_2$. Зниження вмісту $MnCO_3$ починається при температурі 160-170^{0}C, проте підвищення вмісту оксиду MnO спостерігається тільки з другого «перелому» вмісту $MnCO_3$ при 230^{0}C. Перший «перелом» збігається зі зниженням вмісту

кремнезему порожньої породи SiO_2, який бере участь в утворенні тефроіта Mn_2SiO_4. Дана первинна зв'язка в подальшому може трансформуватися в більш міцне (з точки зору термодинаміки) з'єднання монтічеліт $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$, утворення якого збігається за часом з початком дисоціації доломітизованого вапняку. В умовах агломераційного процесу повного зникнення тефроіта не спостерігається. Тут необхідно зазначити, що в системі, на відміну від першого випадку, спостерігається утворення газу CO, атмосфера менш окислена. В умовах агломераційного процесу дисоціація родохрозиту йде тільки до гаусманіта Mn_3O_4.

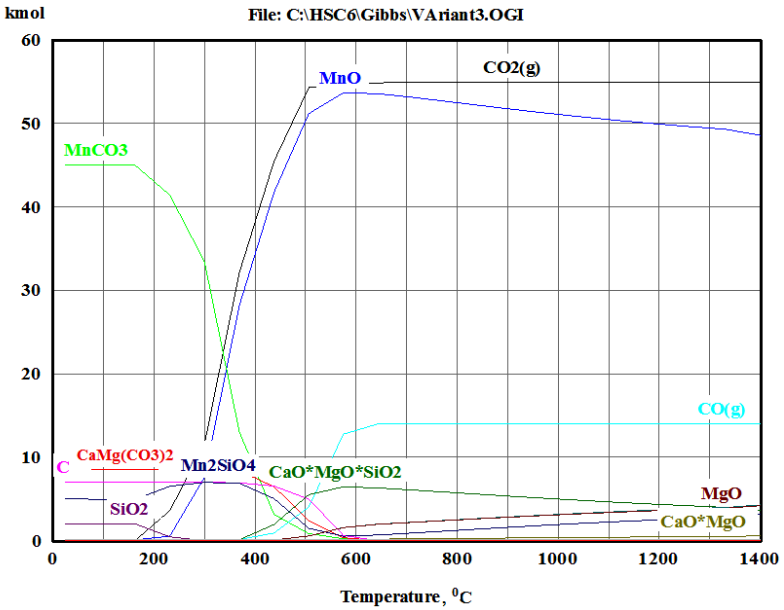


Рисунок 3.20. Розподілення фаз при взаємодії речовин в системі Mn-Mg-Ca-Si-O-C при застосуванні карбонатних руд

При визначенні рівноважного фазового складу розглядаємої системи без відновника (рис. 3.21) розглянута поведінка мінеральних складових вихідної шихти при температурних умовах спікання агломерату при помірних температурах. Термічна дисоціація піролюзита MnO_2 починається при низьких температурах, про що свідчить підвищення вмісту Mn_2O_3. Однак кількість утвореного в процесі дисоціації шпінеліда ($MgMn_2O_4$) MnO_2 повністю перекриває цей процес і вміст піролюзита до температури 500^0C незначно зростає. У діапазоні температур 350-500^0C спостерігається досягнення

рівноваги в реакції дисоціації MnO_2, до цього часу шпінелід ($MgMn_2O_4$) повністю продисоціював.

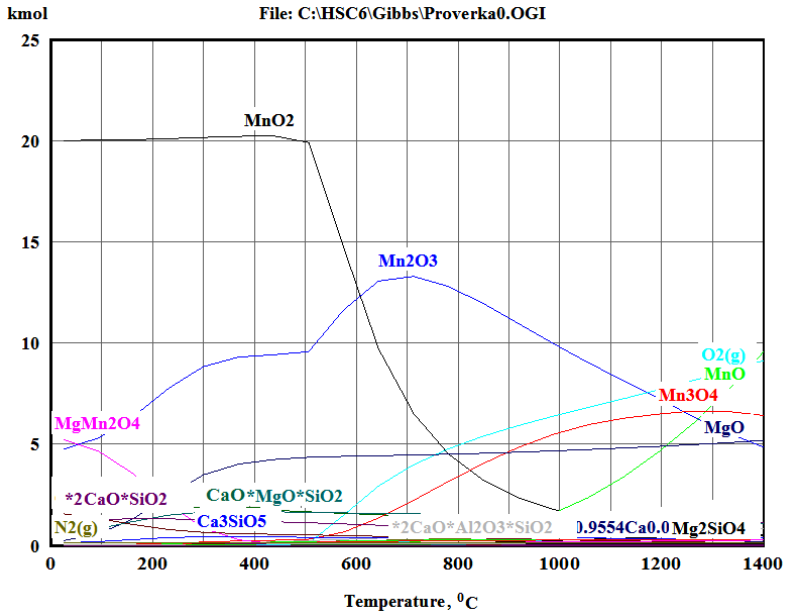


Рисунок 3.21. Визначення розподілу фаз при нагріванні вихідної шихти без відновника

При температурі 500^0C рівновага зміщується в бік дисоціації. Починається процес дисоціації брауніта Mn_2O_3, що підтверджується підвищенням вмісту гаусманіта Mn_3O_4. При температурі близько 800^0C спостерігається підвищення вмісту MnO, інтенсивність росту вмісту гаусманіта знижується. Шлакові зв'язки в даному випадку будуть представлені такими сполуками як $MgO·Al_2O_3$, $CaO·MgO·SiO_2$, і з'єднаннями вапна з кремнеземом ($3CaO·2SiO_2$, $3CaO·SiO_2$, $2CaO·SiO_2$). Таке з'єднання як ортосилікат кальцію - досить міцне, з точки зору термодинаміки, його вміст в шлаковій зв'язці змінюється незначно; $3CaO·2SiO_2$ і шпінелід $MgMn_2O_4$ дисоціюють. Продукти їх розкладання утворюють нове складне з'єднання $CaO·MgO·SiO_2$.

Розрахували змінення енергії Гіббса реакцій утворення деяких з'єднань, що спостерігаються в даній системі:

$$CaO + MgO + SiO_2 = CaO·MgO·SiO_2; \quad (3.16)$$

$$CaO + MgO = CaO·MgO; \quad (3.17)$$

$$MgO + Al_2O_3 = MgO \cdot Al_2O_3; \quad (3.18)$$

$$CaO + Al_2O_3 + SiO_2 = CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2; \quad (3.19)$$

$$2MnO + SiO_2 = Mn_2SiO_4; \quad (3.20)$$

$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3; \quad (3.21)$$

$$2CaO + SiO_2 = Ca_2SiO_4. \quad (3.22)$$

Результати розрахунків представлені на рисунку 3.22.

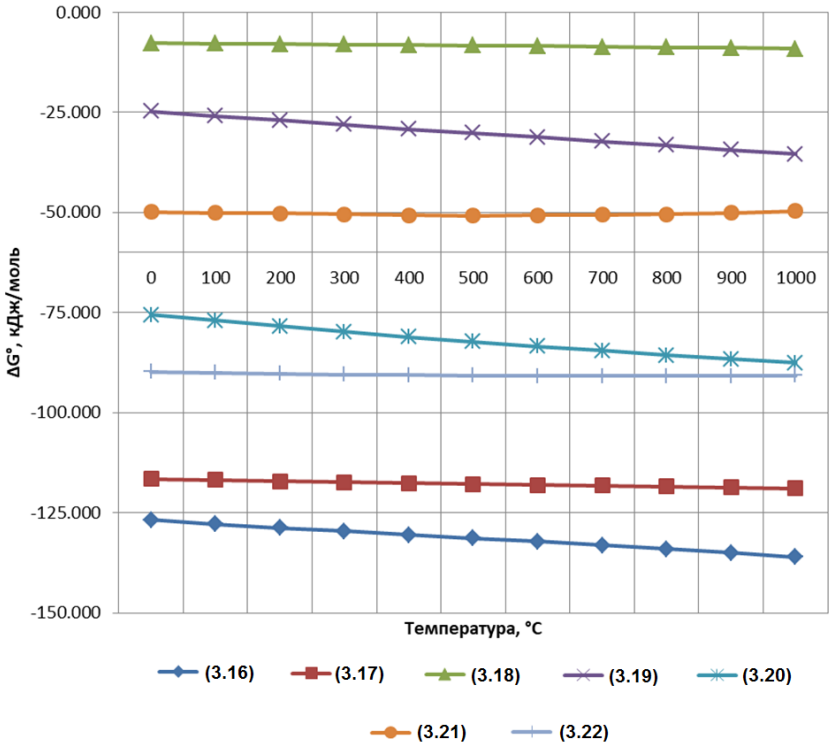


Рисунок 3.22. Термодинамічна вірогідність утворення сполук при спіканні агломерату

З точки зору термодинаміки найбільш імовірним є утворення $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$, $CaO \cdot SiO_2$ і $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, проте з точки зору агломерації і процентного вмісту сполук в складі шихти утворення з'єднань з алюмінієм ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ та $MgO \cdot Al_2O_3$) малоймовірно, так як кількість контактів між ними менше, ніж між основними оксидами і SiO_2. Однак в даному випадку утворення такого з'єднання, як $MgO \cdot Al_2O_3$, викликає інтерес. Таким чином, загальна ситуація з твердофазними реакціями в шарі шихти, що агломерується, при виробництві марганцевого агломерату виглядає наступним чином.

Дисоціація вищих оксидів марганцю починається при досить низьких температурах, протікає східчасто до утворення MnO. Так як хімічна спорідненість марганцю до кисню значна, відновлення до металевого Mn малоймовірно, тому що вимагає високого вмісту відновника і відновної атмосфери, які в умовах реальних агломераційних процесів важко досягаються. Дисоціація родохрозиту і ступінчаста дисоціація доломітизованого вапняку призводить до підвищення вмісту CO_2 в атмосфері. Шлакові зв'язки представлені сполуками Mn_2SiO_4, $MnO \cdot Al_2O_3$, Mg_2SiO_4, $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot SiO_2$.

3.10.4 Дослідження впливу співвідношення різних видів марганецьвмісної сировини на показники міцності агломерату на основі результатів фрактографічного аналізу.

Термодинамічними розрахунками показано, що при помірних температурах не утворюються з'єднання на зразок феритів кальцію, тобто з'єднання , які можуть утворюватись між основними оксидами флюсів і оксидами марганцю, CaO не буде повністю засвоюватися в шлаковій зв'язці і вже при основності порядку одиниці спостерігається незасвоєне вапно, що викликає утворення білих плям в структурі готового агломерату. Такий агломерат необхідно відразу використовувати у виробництво, так як транспортування і зберігання приведуть до порушення цілісності шматків агломерату і утворення великої кількості дрібниці

Механізм руйнування агломерату експериментально було встановлено Е.Ф. Вегман і описаний в роботі [80]: на першій стадії при транспортуванні і перевантаженнях порушуються зв'язку між блоками, контакти між якими зазвичай виявляються найбільш слабкими в шматках агломерату. Самі блоки агломерату досить міцні і руйнуються в останню чергу. Таким чином, продуктами руйнування спочатку є цілі блоки або групи блоків, а потім уламки, шматки блоків. Найпростішою причиною подрібнення спека при навантаженнях є надмірна крупність частинок руди або вапняку, що утрудняє

достатній прогрів і розчинення їх в розплаві. Залишки частинок, які не прореагували, в готовому агломераті є центрами його руйнування [80].

Другою очевидною причиною руйнування спека є пористість, так як при підвищеній пористості зменшується площа твердої фази, що чинить опір навантаженням, а крім того пори є концентраторами напружень [69].

До третьої важливою причини подрібнення агломерату слід віднести наявність в його мікроструктурі крихких фаз, що не мають властивості пружної деформації при падіннях і ударах, що виникають при перевантаженні продукту [80].

З метою визначення впливу варіювання складу вихідної шихти на показники міцності дослідного агломерату провели спікання в умовах аглоцеху АТ «НЗФ». В якості шихтових матеріалів окисну руду 1 та 2 сорту (0-10 мм), карбонатну руду (0-10 мм), окисно-зернистий концентрат 2 сорту фракції 0-1 мм, доломіт (0-3 мм), коксик (0-3 мм), РТГ, зворот (0-5 мм).

Таблиця 3.20. Варіанти складу вихідної шихти на отримання марганцевого агломерату АМНВ-2Г

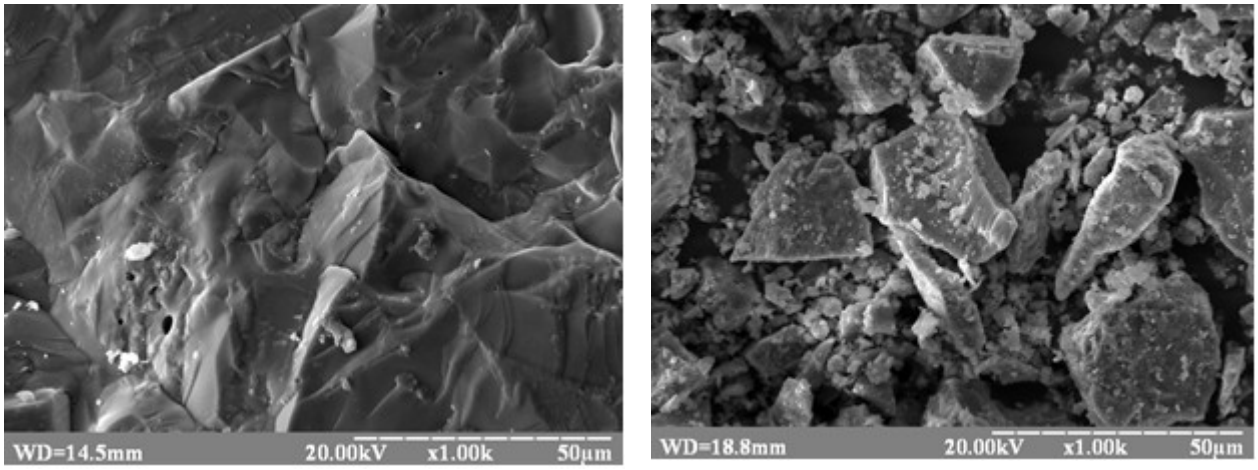
№	Склад шихти									Вихід придатного	Міцність	Відношення ОЗМК/руда, %
	ОЗМК	Окисний концентрат 1 сорту, 0-10 мм	Карбонатна руда	Окисна руда 2 сорт	Флюс	РТГ	Вода	Кокс (0-3)	Зворот			
1	1600	260	-	-	140	96	160	250	-	1010	75	86
2	1000	200	400	260	140	60	160	250	400	1215	80	54
3	1200	240	420	-	140	72	160	250	-	1070	85	65
4	1400	200	260	-	140	84	160	250	-	1120	70	75
5	0	200	400	1260	140	-	160	250	400	1230	80	0
6	1000	200	400	260	140	-	100	250	400	1200	80	54
7	1600	260	-	-	140	-	150	250	400	1130	65	86
8	1000	640	260	-	140	60	50+50	250	400	1220	65	53
9	1200	600	-	-	140	72	60+50	250	400	1145	60	67
10	1600	400	-	-	140	96	80+50	250	400	1075	70	80

Металографічний аналіз макро- і мікроструктури проводився за допомогою РЕМ-106И (Selmi, Україна), з застосуванням збільшень: для

макроструктурного аналізу - ×20, для мікроструктурного аналізу - ×100, ×1000, ×3000, з використанням режиму вторинних електронів (SEM), при прискорюючій напрузі 20 кВ і варіюванні робочої відстані від 9,2 до 52,3 мм. У зв'язку з наявністю вуглецевої складової для уникнення скупчування заряду на поверхні, а також отримання якісного зображення досліджувані зразки напилювали золотом (товщина шару складає 10 А).

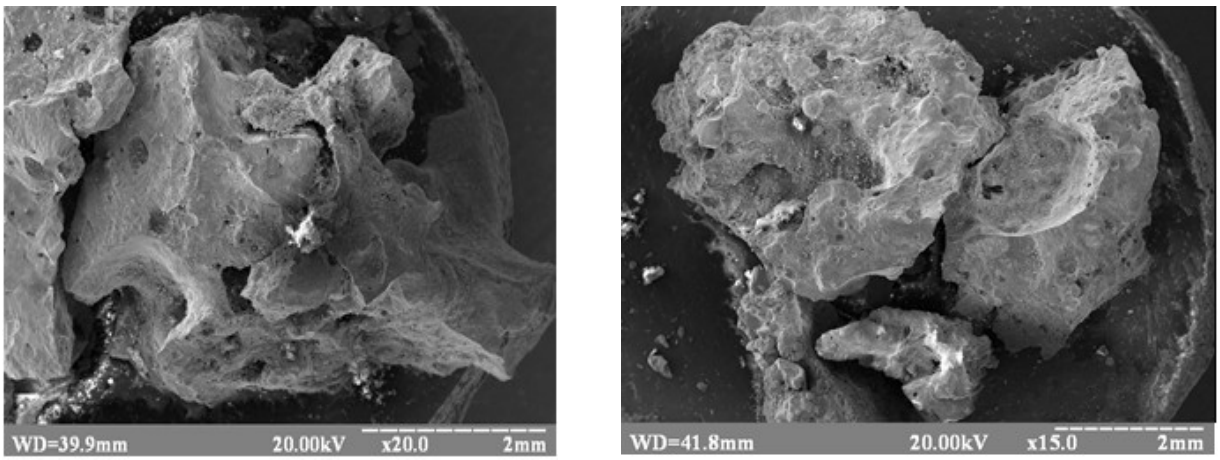
За результатами порівняльного макроструктурного аналізу (×20) зразків без напилення і з напиленням золота виявлено, що вуглецева складова суміші розташовується по межах зерен (часток) і виконує сполучну функцію. Спечений монолітний конгломерат при наступному механічному подрібненні розпадається на частинки, розмір яких складає від 0,8 до 160 мкм. Крупні частинки мають гранну форму, на їх поверхні розташовані мілкі частинки з формою близькою до сферичної. Відсоткове співвідношення крупних і мілких частинок складає 30:70 (рис. 3.23).

Розтріскування на поверхні спечених конгломератів є результатом недостатньо міцного з'єднання структурних складових (зразки 3,5,6, 10). Можливо, що це розтріскування спостерігається у випадку недостатньої кількості зв'язувальної складової або невідповідність температурного режиму спікання (рис. 3.24). Руйнування конгломерату здійснено по зв'язувальній складовій, яка розташована по границям зерен.



а б

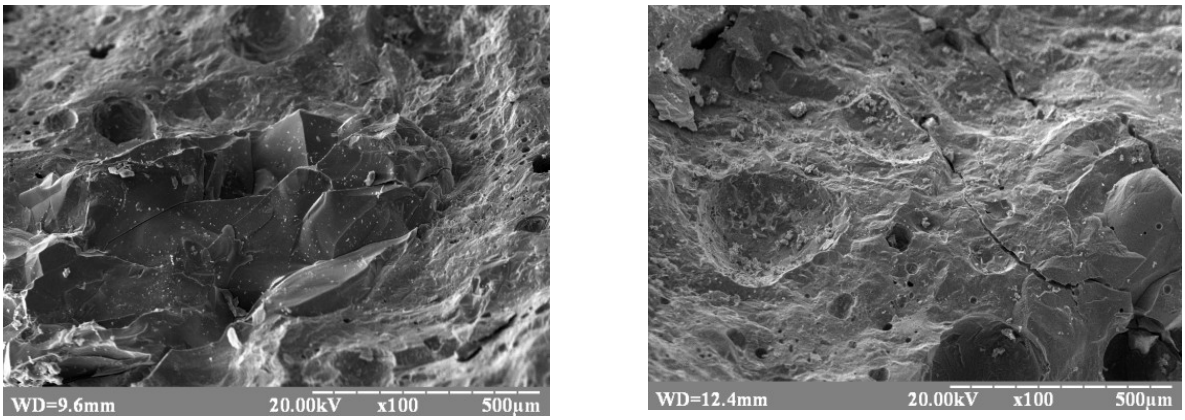
Рисунок 3.23. Морфологія поверхні:
а – спечений конгломерат, б – здрібнений порошок



Зразок 5 Зразок 10

Рисунок 3.24. Морфологія поверхні спеченого конгломерату

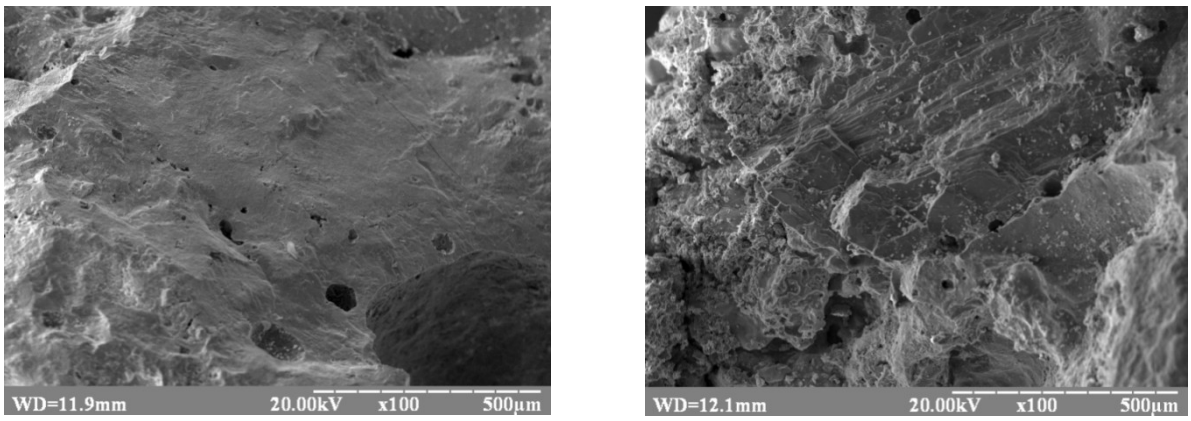
Металографічний аналіз мікроструктури зразків агломератів показав, що мікроструктура має дві складові: легкоплавку зв'язувальну матрицю та високотемпературні включення в матриці; включення мають різну форму від гранної (рис. 3.25 а) до круглої (рис. 3.25 б).



а б

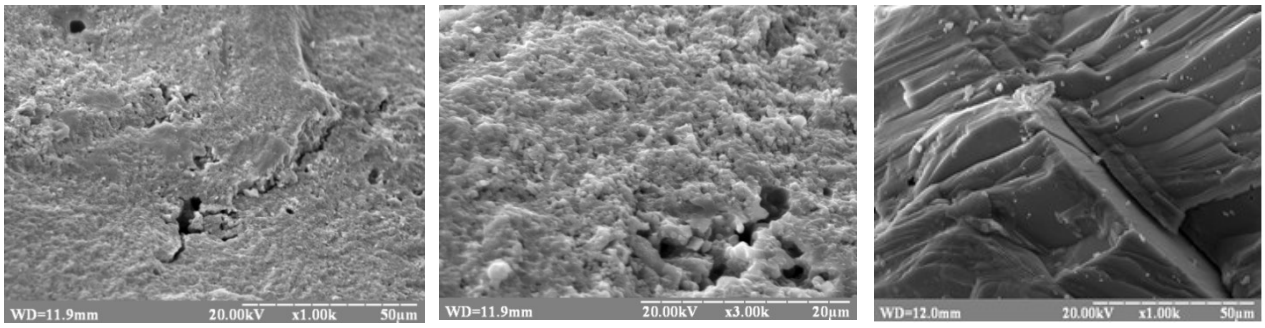
Рисунок 3.25. Форми включень в досліджених зразках

Зразок 3 являє собою монолітний конгломерат. Пористість практично відсутня. Поверхня злому має шарувату будову (рис. 3.26).



а б

Рисунок 3.26. Мікроструктура поверхні спеченого конгломерата, зразок 3



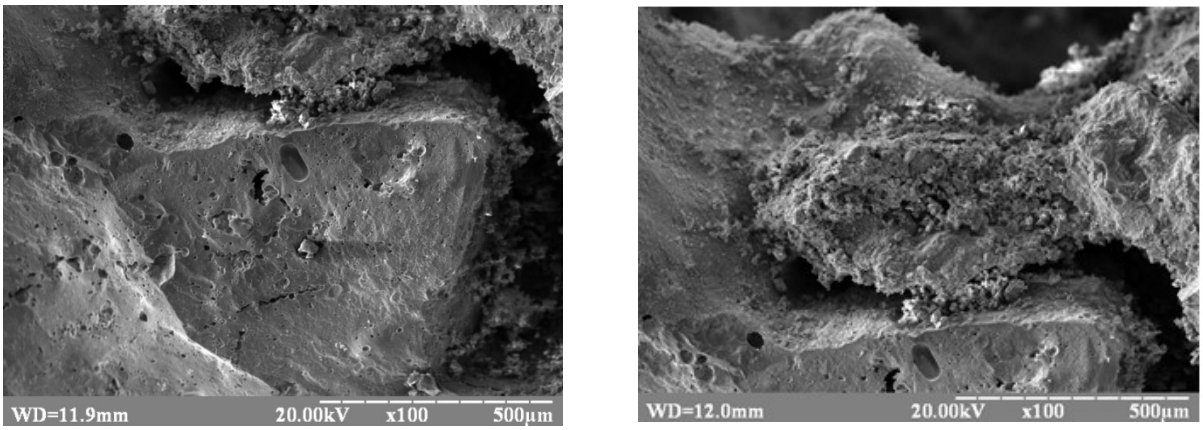
а б в

Рисунок 3.27. Мікроструктура зразка 3

Мікроструктура зразка 3 має (рис. 3.27) достатньо рівномірну дрібнозернисту матрицю. Дисперсні частинки круглої форми міцно з’єднані між собою та охоплюють крупні кристали шаруватої структури (рис. 3.27 б,в). Пористість в структурі розташована на межі між шаруватими кристалами і дрібнозернистою матрицею (рис. 3.27, а). Дрібнозерниста матриця представлена зернами правильної круглої форми, по границі яких виявлено світлу структурну складову, яка діє як зв’язуючи елемент в структурі (рис. 3.27 б).

Таким чином, застосування ОЗМК фракції 0-1мм у кількості 60-70% не зменшує міцність агломерату, створюються умови для формування

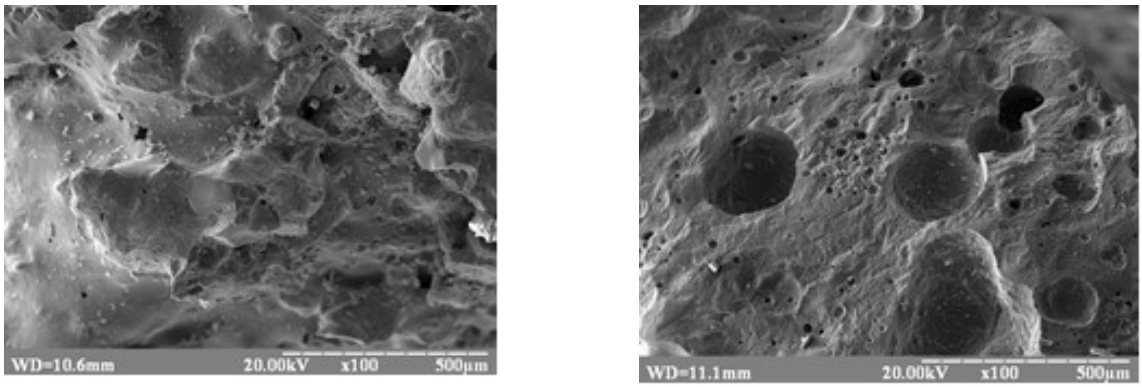
пористості, що забезпечує відновлювальність агломерату при одержанні мало фосфористого шлаку або силікомарганцю.



а б

Рисунок 3.28. Мікроструктура поверхні спеченого конгломерату зразок 5

Даний зразок складається з окремих монолітних частин. Розшарування утворилося від незначного прикладеного навантаження. Кожна частина по окремості досить міцна за наявності в структурі дрібнодисперсних частинок, рівномірно розташованих в структурі окремо взятих частин конгломерату. Про це також свідчить і наявність на поверхню конгломерату дисперсних лунок. У структурі також виявлена мікропористість досить рівномірно розташована по всьому зразку, а також присутні області сегрегації мікропор в мікротріщину (рис. 3.28).



а б

Рисунок 3.29. Мікроструктура поверхні спеченого конгломерату зразок 7

За результатами металографічного аналізу зразка 7 не виявлено мікророзтріскування по межах високотемпературних включень в конгломераті. Високотемпературні включення мають як гранну форму, так і круглу (форма лунок на поверхні конгломерату). На поверхні конгломерату виявлено значний вміст світлих мікродисперсних частинок рівномірно розташованих на поверхні. У структурі присутні області мікропористості, які носять локальний характер (рис. 3.29).

ВИСНОВКИ

Мінералогічний склад концентрату 2-го сорту характеризується наявністю значної кількості дрібнозернистих фракцій кварцу, псиломелану, піролюзиту, що мають кристалічну будову і представлених в основному фракцією 0-1 мм.

При підготовці концентрату 2-го сорту фракції 0-1 мм до агломерації показано, що використання традиційних сполучних не забезпечує високих показників комкуємості дрібнозернистого концентрату. Зростання комкуємості і міцності оґрудкованого матеріалу встановлено при використанні в якості грудок реагенту торфу гідроксидного.

Лабораторні спікання оґрудкованого концентрату 2 сорту фракції 0-1мм з використанням реагенту торфу гідроксидного показали, що спікання проходило при достатній швидкості спікання і з хорошою газопроникненістю. Спік мав достатню міцність. Оптимальна кількість в'яжучого реагента торфа гідроксидного становить 6% від маси концентрату 2 сорту 0-1мм.

Високий вміст оксиду кремнію в концентраті 2 сорту 0-1 мм знижує температуру початку появи рідкої фази, що негативно позначається на ступені відновлення провідних елементів сплаву − марганцю і кремнію, знижуються ТЕП в порівнянні з використанням традиційного 2 сорту. Для мінімізації негативного впливу на ТЕП необхідно вводити в шихту для агломерації основні оксиди, оптимальним є оксид магнію.

Результатами термодинамічних розрахунків показано, що вуглецевотермічне відновлення оксидних складових марганцевого концентрату в значній мірі залежить від кількості введеного вуглецю і температури. При температурі 800-900 К в конденсованій фазі при цьому залишається лише незначна кількість Mn_3O_4, основна частина марганецьвмісних з'єднань представлена цільовим продуктом MnO.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Марганец. Гасик М.И. – М.: Металлургия, 1992. - 608 с.

2. Развитие производства марганцевых ферросплавов в электропечах. / Б.М. Сафонов, В.В. Мураховский // Сталь. - 1983. - №5. – С. 5-7.

3. Металлургия марганца Украины. / Б.Ф. Величко, В.А. Гаврилов, М.И. Гасик, С.Г. Грищенко и др. // - Київ: Техніка, 1996. - 472 с.

4. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. / Гасик М.И., Лякишев Н.П. // СП Интермет Инжиниринг, 1999. - 764 с.

5. Получение офлюсованного марганцевого агломерата и выплавка высокоуглеродистого ферромарганца. / М.И. Гасик, В.Т. Зубанов, Б.В. Щербицкий и др. // Сталь. - 1982. - №9. – С. 51-53.

6. Утков В.А. Высокоосновной агломерат. - М.: Металлургия, 1977. - 156 с.

7. **Мяновская Я.В.,** Пройдак Ю.С. Подготовка и спекание мелкофракционного окисно-зернистого марганцевого концентрата. // Сучасні проблеми металургії. - № 18. - 2015. - С. 30-42.

8. Спекание марганцевого агломерата с использованием в шихте зернистого концентрата 2 сорта фракции 0-1 мм. / Ю.С. Пройдак, **Я.В. Мяновская**, В.И. Ольшанский, И.Ю. Филиппов, А.В. Бабенко // Сучасні проблеми металургії. - №19. - 2016. - С. 18-26.

9. Joint carbon-thermal reduction of manganese and silicon: the formation of equilibrium phases. / Yu.S. Proydak, **Ya.V. Myanovskaya**, A.A. Nadtochiy, V.Yu. Kamkin. // Series: Monografie. - № 48. “New technologies and achievements in metallurgy, material engineering and production engineering”. - Czestohowa, 2015. - С. 28-32.

10. Использование бедных марганцевых концентратов / М.А. Кекелидзе, Т.И Сигуа, Г.У. Николашвили [и др.] // Физико-химические основы металлургии марганца. - М.: Наука, 1977. - С. 181–186.

11. Гельд П.В. Процессы высокотемпературного восстановления / П.В. Гельд, О.А. Есин. – Свердловск: Металлургиздат, 1957. – 646 с.

12. Исследование вязкости передельного шлака бесфлюсовой плавки углеродистого ферромарганца / Н.И. Ракитина, Н.А. Туркина, А.А. Морозов [и др.] // Физикохимия и металлургия марганца : сб. науч. тр. отв. ред. Б.Н. Ласкорин. – М. : Наука, 1983. – С. 16–20.

13. Разработка и промышленное освоение технологии производства марганцевого агломерата АМ-2 с вовлечением в аглошихту концентрата обогащения шламов отработанного шламонакопителя. / В.С. Куцин, В.И. Ольшанский, С.П. Шуваев, М.И. Гасик // Металлургическая и горнорудная промышленность. - № 6. - 2016. – С. 8-14.

14. Management of the process of obtaining manganese agglomerate by varying the components ratio in initial charge. / **Yana Manovska**, Yuri Proydak, Igor Filippov, Victor Turishchev // Metallurgical and Mining Industry. - №. 1. - 2016. - P. 54-57.

15. Выбор рационального состава шихты и способа подготовки с целью повышения использования в металлургическом переделе при получении марганцевих сплавов низкосортного концентрата. / Ю.С. Пройдак, **Я.В. Стовба (Мяновская Я.В.)**, Л.В. Камкина, О.А. Гогенко, К.Н. Гечу // Series: Monografie. - № 40. “New technologies and achievements in metallurgy, material engineering and production engineering”. - Czestohowa, 2014. - С. 98-104.

16. Комплексный подход к использованию мелкозернистого марганцевого концентрата в процессах производства марганцевых сплавов. / Ю.С. Пройдак, **Я.В. Мяновская**, В.Ю. Камкин, А.В. Бабенко // Politechnika częstochowska. Wydział inżynierii produkcji i technologii materiaływ. Inżynieria procesyw produkcji. Wybrane aspekty. Praca zbiorowa. Redakcja naukova Artur Hutny, Marek Warzecha. Seria: Monografie. - № 65. - Częstochowa 2016. - P. 60-65.

17. Шихта для виробництва марганцевого агломерату: пат. 113367 Україна: МПК C22B1/16, C22B1/14. / **Мяновська Я.В.**, Пройдак Ю.С.,

Колбін М.О., Мішалкін А.П., Камкін В.Ю., Бабенко О.В. / № a201600099; заявл. 04.01.2016; опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1.

18. Зниження залежності феросплавного виробництва України від імпорту марганцевої сировини. / Ю.С. Пройдак, Л.В. Камкіна, **Я.В. Мяновська** // Друга науково-практична конференція "Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування". Україна, м. Трускавець, 5–8 жовтня 2015. - С. 67-72.

19. Полиномиальное описание процесса агломерации марганцевой руды. / **Я.В. Мяновская**, А.В. Бабенко, И.Ю. Филиппов, Р.В. Анкудинов // Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні» (ИТММ-2017). Україна, м. Дніпро, 28–30 березня 2017 р. - С. 121.

20. Управление процессом получения марганцевого агломерата варьированием соотношения компонентов в исходной шихте. / **Я.В. Мяновская**, Ю.С. Пройдак, В.В. Турищев, И.Ю. Филиппов. // Металлургическая и горнорудная промышленность. - 2015. - № 6. - С. 29-32.

21. Управление процессом получения марганцевого агломерата регулированием соотношения количеств компонентов. / Ю.С. Пройдак, Л.В. Камкина, **Я.В. Мяновская** // Материалы междунар. науч.-техн. конф. «Автоматизация: проблемы, идеи, решения». 9-13 сентября 2013 г. Украина, Севастополь: СевНТУ. - С. 200-202.

22. Базанов Ф.М. Агломерация индийской руды Ражхара. / Ф.М. Базанов, Е.Ф. Вегман, С.К. Гупта // Известия ВУЗов. Чёрная металлургия. – 1965. – № 5. – С. 17–20.

23. Интенсификация процесса агломерации за счет увеличения скорости горения топлива в слое. / С.В. Кривенко, А.А. Томаш, В.П. Русских // Металл и литье Украины. - №7-8. - 2009.– С. 63-67.

24. Оптимизация параметров работы окомкователя аглошихты в промышленных условиях. / С.В. Кривенко, А.А Томаш, В.И. Левченко и др. //

Металлургическая и горнорудная промышленность. – № 9. – 2009. – С. 101-105.

25. Современный агломерационный процесс: Монография / С.Н. Петрушов. – Алчевск: ДонГТУ, 2006. – 360 с.

26. Lina Hockaday, Frank Dinter, Thomas Harms. Opportunities for concentrated solar process heat in the minerals processing industry. In SASEC 2016 Programme and Proceedings, http://sterg.sun.ac.za/wp-content/uploads/2010/11/66.pdf 3.

27. Спосіб виробництва агломерату: пат. 116858 Україна : МПК С22В 1/16, С22В 1/14, С22В 1/18. / Пройдак Ю.С., **Мяновська Я.В.**, Філіпов І.Ю., Камкіна Л.В., Колбін М.О., Мішалкін А.П., Бабенко О.В., Анкудинов Р.В., Безшкуренко О.Г. / № а201704004; заявл. 24.04.2017; опубл. 10.05.2018, Бюл. № 9.

28. Способ агломерации железных руд и концентратов: авт. свид. 933762 : МПК: С22В 1/16 / В.Г. Сулименко, Г.И. Серебряник, В.П. Маймур, Г.А. Чичиянц / Опубл. 07.06.1982, Бюл. № 21.

29. Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М. Общая металургия. Учебник для вузов. - 6-е изд., перераб и доп. - М.: Академкнига, 2002. - 768 с.

30. https://www.marketing-services.ru/imgs/goods/760/rynok_ferromarganca.pdf

31. https://www.world-mining-data.info/wmd/downloads/PDF/WMD2020.pdf

32. Величко А.Г. Теоретические основы процессов и технологии среднеуглеродистого ферромарганца: монография / А.Г. Величко, Ду Юньшен, М.И. Гасик – Днепропетровск: Национальная металлургическая академия Украины, 2016. – 259 с.

33. Грищенко С.Г. Эффективность и экологичность – будущее ферросплавной промышленности (по материалам международного конгресса INFACON-14) / С.Г. Грищенко, В.С. Куцин, М.И. Гасик // Сталь. - № 9. – 2015. – С. 18-24.

34. Рентгеноспектральный микроанализ минеральной структуры и химического состава марганцевого агломерата с применением в аглошихти

концентрата высокоинтенсивной магнитной сепарации шламов обогащения марганцевой руды. / С.П. Шуваев, М.И. Гасик, А.В. Жаданос, А.С. Сальников, Ю.Н. Бортников // Сучасні проблеми металургії. Наукові вісті. - № 20 . – 2017. – С. 102-110.

35. Welham N.J. Activation of the carbothermic reduction of manganese ore. // International Journal of Mineral Processing. – Vol. 67, Issues 1–4. November 2002, pp. 187-198. https://doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00045-5

36. Halim K.S.A., Bahgat M., Morsi M.B., Elbarawy K. Pre-reduction of manganese ores for ferromanganese industry. // Ironmak Steelmak. - № 38. - 2011. - P. 279-284.

37. Effects of microwave heating on microstructures and structure properties of the manganese ore. / Guo Chen, Lei Li, Changyuan Tao, Zuohua Liu, Nanxiong Chen, Jinhui Peng // Journal of Alloys and Compounds. – Vol. 657. – 2016. – P. 515-518. DOI:10.1016/j.jallcom.2015.10.147

38. Patrice Perreault, Gregory-S. Patience. Pyrolusite–CO reduction kinetics. // Chemical Engineering Journal. – Vol. 295. – 2016. - P. 227-236. DOI: 10.1016/j.cej.2016.03.039

39. K.L. Berg, S.E. Olsen. Kinetics of manganese ore reduction by carbon monoxide. // Metallurgical and Materials. Transactions B. – Vol. 31. – 2000. – P. 477–490.

40. Honglei Zhang, Guocai Zhu, Hong Yan, Tiancheng Li, Xiujuan Feng. Thermogravimetric Analysis and Kinetics on Reducing Low-Grade Manganese Dioxide Ore by Biomass. // Metallurgical and Materials. Transactions B. – Vol. 44. – 2013. – P. 878–888.

41. **Мяновська Я.В.,** Пройдак Ю.С., Камкіна Л.В., Анкудінов Р.В. Механичне подрібнення компонентів силікомарганцевої шихти для підвищення показників відновлювальності. // Сучасні проблеми металургії. - №23. - 2020. - С. 63-82.

42. Пройдак Ю.С., **Мяновская Я.В.,** Камкина Л.В. Критериальные характеристики кинетики и массообмена при совместном восстановлении марганца и кремния. // Сучасні проблеми металургії. - №16. - 2013. - С. 69-73.

43. **Мяновская Я.В.,** Пройдак Ю.С., Бабенко А.В., Камкин В.Ю. Гидродинамика и теплообмен капель металла при движении в слое шлака.// Системные технологи. -№5 (100). -2015. - С.115-122. Видання включено до НМБ Index Copernicus International.

44. Кинетика восстановления марганцевых концентратов твердым углеродом. Сообщение 1. / В.Д. Шантарин, О.Ф. Шестаковский, С.И.Сучильников и др. // Известия вузов. Черная металургия. - № 10. – 1972. - С. 65-69.

45. Роде Е.Я. Кислородные соединения марганца. - М.: Наука, 1952. - 433 с.

46. Microwave dielectric properties and thermochemical characteristics of the mixtures of walnut shell and manganese ore. / Kangqiang Li, Jin Chen, Guo Chen, Jinhui Peng, Roger Ruan, C. Srinivasakannane // Bioresource Technology. – Vol. 286. – 2019. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121381

47. Связь природы оксида с механизмом восстановления и интенсификацией процесса извлечения металла. / Л.В. Камкина, Ю.С. Пройдак, **Я.В. Мяновская**, А.М. Гришин, Р.В. Анкудинов // XIV International Conference «Strategy of Quality in Industry and Education». 4-7 June 2018, Varna, Bulgaria. Proceedings in two volumes. - Vol. 2. – P. 91-97.

48. Гетерогенные химические реакции в твердых телах и водных растворах, приводящие к образованию нанодисперсных металлов и наноструктурированных металлических пленок. / В.В. Свиридов, Г.А. Браницкий, С.К. Рахманов // Выбраныя навуковыя працы Беларускага Дзяржаўнага універсітэта : У 7 т. Т. 5 : Хімія / Рэдкал.: В.В. Свірыдаў (адказ. рэд.) і інш. - Мінск, 2001. - С. 18- 48.
- Режим доступу: http://elib.bsu.by/handle/123456789/105796

49. Эффект диспергирования твердого реагента в гетерогенных химических реакціях. / С.П. Богданов, Б.А. Лавров, Ю.П. Удалов, А.М. Германский, Д.А. Провоторов // Новые огнеупоры. - № 2. - 2016. - С. 42-49.

50. **Мяновская Я.В.,** Пройдак Ю.С. Оценка степени завершенности тепло- и массообменных процессов при движении фаз в процессах формирования марганцевых сплавов. // Теорія і практика металургії. Дніпро. - №1-2 (108-109). - 2017. - С. 5-9.

51. **Мяновська Я.В.**, Пройдак Ю.С., Камкіна Л.В. Перетворення мінеральних складових марганцевих руд при температурних умовах формування агломерату. // Теорія і практика металургії. - №3. - 2019. - С. 42-51.

52. Металлургическая переработка продуктов обогащения марганцевой руды и отходов производства марганцевых ферросплавов. / **Я.В. Мяновская**, Ю.С. Пройдак, Л.В. Камкина, В.Ю. Камкин, С.И. Токарев // Сборник материалов юбилейной международной научно-практической конференции «Современные инновации в области науки, технологий и интеграции знаний», посвященной 60-летию Рудненского индустриального института. 17-18 октября 2019 г. Республика Казахстан, г. Рудный. - С. 381-391.

53. Методика теоретического исследования условий фазових равновесий в системе кремний-кислород-углерод. / Анкудинов Р.В., Камкина Л.В., **Мяновская Я.В.** // Теория и практика металлургии. - №3-6. - 2015. - С. 5-7.

54. Olsen S.E., Tangstad M. Silicomanganese production − process understanding. // 10 th Int. Ferroalloy Congress INFACON X: “Transformation through Technology”. Cape Town, South Africa. 1-4 February 2004. - P. 231–238.

55. Tangstad M., Olsen S.E. Manganese and silicon activities in liquid carbon saturated Mn-Si-C alloys. // Steel Research. - Vol. 73, Issue 3. – 2002. - P. 77-81.

56. Метод отбора проб – метод изучения строения ванн действующих силикомарганцевых печей. / Жердев И.Т., Московцев Д.П., Ивонин В.М.,

Поляков И.И., Яськов Е.С. // В сб. «Металлургия и коксохимия». - К.: Техника, 1966. - Вып. 3. - С. 130-133.

57. Eli Ringdalen, Merete Tangstad, Oleg Ostrovski. Ore Melting and Reduction in Silicomanganese Production. // Metallurgical and Materials Transactions B. - Vol. 41B, Issue 6. – 2010. – Pp. 1220-1229. DOI: 10.1007/s11663-010-9350-z

58. Стовба Я.В. Качественная физико-химическая модель формирования расплава Mn-Fe-C. / Я.В. Стовба, Л.В. Камкина // Материалы четвертой международной научно-практической конференции «Научные исследования - теория и эксперимент ‘2008». Полтава, Украина. - Т. 8. - 2008. - С. 64-69.

59. Камкина Л.В. Расчет температурных полей в объеме печи и их взаимосвязь с процессами плавления и восстановления при выплавке силикомарганца // В тр. Международной научно-практической конференции «Теория и практика электротермии ферросплавов». - 1996. - С. 68-71.

60. Тепловые процессы при электрошлаковом переплаве. Под ред. Б.И. Медовара. - К.: Наукова думка, 1978. - 304 с.

61. Касаткин А.Г. Основные процессы и алгоритмы химической технологии. - М.: Химия, 1973. - 752 с.

62. Sinter strength evaluation using process parameters under different conditions in iron ore sintering process. / Cheng Z., Yang J., Zhou L., Liu Y., Wang Q. // Applied Thermal Engineering. – Vol. 105. – 2016. – P. 894-904. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2016.03.034

63. Central Band Structures: New Insights into the Coupling Effects Between the Pores and Minerals of Sinter. / Wang Y., Liu Z., Zhang J., Du C., Niu L. // Metallurgical and Materials. Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science. – Vol. 50, Issue 2. – 2019. – P. 607-616. DOI: 10.1007/s11663-018-01501-z

64. Влияние минералогического состава связок на прочностные свойства агломератов различной основности. / Т.Я. Малышева, Р.М. Павлов /

Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. - №11. - 2012. - С. 6-10.

65. Low temperature carbothermal reduction of siliceous manganese fines. / Kononov R., Ostrovski O., Ganguly S. // 12th International Ferroalloys Congress: Sustainable Future «INFACON 2010». 6-9 June 2010. Helsinki; Finland. – P. 167-177. https://www.scopus.com/record/display.uri?eid=2-s2.0-84866111981&origin=resultslist&sort=plf-f&src=s&sid=ee56f3a54145079afd39a1a52cc036ef&sot=autdocs&sdt=autdocs&sl=17&s=AU-ID%287003750836%29&relpos=70&citeCnt=2&searchTerm=

66. Вегман Е.Ф. Окускование руд и концентратов. – М.: Металлургия, 1968. - 259 с.

67. Металлургия чугуна. Учебник для вузов / Вегман Е.Ф., Жеребин Б.Н., Похвиснев А.Н., Ю.С. Юсфин и др. – 3-изд., переработанное и дополненное. - Москва: «Академкнига», 2004. – 774 с.

68. Пузанов В.П., Кобелев В.А. Структурообразование из мелких материалов с участием жидких фаз. – Екатеринбург, 2001. – 634 с.

69. Базилевич С.В., Вегман Е.Ф. Агломерация. – М.: Металлургия, 1967. – 368 с.

70. Термодинамические свойства марганца и его соединений. / Г.А. Бергман, Л.В. Гуревич, М.Е. Ефимов и др. – М.: ВИНИТИ, 1985. – 145 с.

71. Кинетика термической диссоциации природных рудных образцов марганцевых минералов. / С.И. Хитрик, Ю.В. Беликов, Л.П. Палюх, Ю.П. Пашков // В сб. «Восстановительные процессы в производстве ферросплавов». – М.: Наука, 1977. – С. 112-116.

72. Supriya Roy. Metamorphism of sedimentary manganese deposits. // Acta Mineralogica-Petrographica. Szeged. - XX/2. - 1972. - P. 325-336.

73. Efficient enrichment of low-grade refractory rhodochrosite by preconcentration-neutral suspension roasting-magnetic separation process. / Yuan Shuai, Zhou Wentao, Han Yuexin, Li Yanjun // Powder technology. - Vol. 361. – 2020. - P. 529-539.

74. Manganese Ore Thermal Treatment Prior to Smelting. / Yakov Gordon, Johannes Nell, Yury Yaroshenko // VII All-Russian Scientific and Practical Conference of Students, Graduate Students and Young Scientists (TIM'2018). Jul 17, 2018. – P. 71–86. DOI: 10.18502/keg.v3i5.2656

75. The application of steel belt technology for sintering of manganese ore fines. / Krogerus H., Daavittila J., Vehvilainen J. et al. // 8th INFACON. 8–10 June 1998. Beijing, China. - P. 271–278.

76. Continuous improvement in sinter production at Siderar's sinter plant. / Ametrano R., Chain E., Demaria F. et al. // Ironmaking Conference Proceedings. – 2001. - P. 919–925.

77. Термический анализ марганцевых рудных минералов / Л.К. Сванидзе, Т.Н. Загю, Д.В. Мосия, Т.А. Сигуа. – Тбилиси: Мецнаереба, 1979. – 98 с.

78. Эйтель В. Физическая химия силикатов. - М.: Иностранная литература, 1962. - 1056 с.

79. Бабушкина В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.И. Термодинамика силикатов. - М.: Изд. литер. по строит., 1965. - 114 с.

80. Вегман Е.Ф. Теория и технология агломерации. - М.: Металлургия, 1974. – 288 с.

81. Исследование прочности агломерата при восстановлении на аглофабрике «RAUTARUUKKI OYI» / реф. А.И. Александров // Новости черной металлургии за рубежом. - № 6. - 2006. – С. 26 – 28.

82. Kalenga M.K., Garbers-Craig A.M. Investigation into how the magnesia, silica and alumina contents of iron ore sinter influence its mineralogy and properties // The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2010. – Vol. 10. – P. 447-456.

83. Васильев Г.С., Кравченко Р.А. Влияние магнезии на минеральный состав и структуру спека // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. - № 4. - 1974. – С. 41 – 43.

84. Потебня Ю.М. Влияние фазового состава и основности на температурный диапазон размягчения агломератов / Ю.М. Потебня, С.А. Гаврилко, И.А. Строителев и др. // Сталь. - № 10. - 1973. – С. 879 – 882.

85. Influence of magnesia on sintering characteristics of iron ore / U.S. Yadav, B.D. Pandey, B.K. Das, D.N. Jena // Ironmaking &Steelmaking. - 2002. – Vol. 29. – № 2. – P. 91 – 95.

86. Крижевский А.З. Влияние магнезии на прочность агломерата / А.З. Крижевский, В.Н. Компаниец, А.А.Гринвальд и др. // Сталь. - № 6. – 1984. – С. 8-10.

87. Effect of cooling methods on the strength of silico-ferrite of calcium and aluminum of iron ore sinter during the cooling process. / Zhang X., Bai H., Lu X., He T., Zhang J., Yuan H., Zhang Z. // Metals. – Vol. 9, Issue 4. – 2019. DOI: 10.3390/met9040402

88. http://biochem.vsmu.edu.ua/chem_common_r/d-elements.pdf

Матеріали розділу опубліковані:

[7], [8], [9], [14], [15], [16], [17], [18], [19], [20], [21], [27], [41], [42], [43], [47], [50], [51], [52], [53]

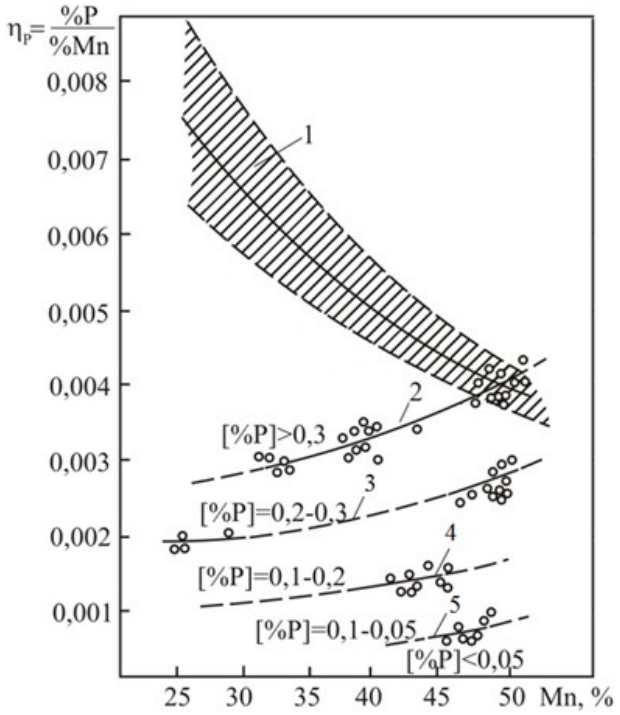
РОЗДІЛ 4

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ РАФІНУВАННЯ МАРГАНЦЕВИХ РОЗПЛАВІВ ПРИ ЗАСТОСУВАННІ РЕАГЕНТІВ У РІЗНОМУ ФАЗОВОМУ СТАНІ

4.1 Аналітичний огляд існуючих технологічних рішень рафінування від фосфору сплавів на основі марганцю

На відміну від марганцевих руд Австралії, Індії, ПАР, які містять фосфор відповідно в мас.%: 0,0013; 0,012; 0,008, руди України мають більш високий вміст фосфору, що визначає можливість виробництва марганцевих феросплавів з регламентованим вмістом фосфору [1-4]. В Нікопольських марганцевих концентратах питомий вміст фосфору (%P/%Mn) відповідає (рис. 4.1) (фосфорний модуль) ηP= 0,004...0,008 (лінії 1 і 2, заштриховані області), що характеризує їх як низькоякісні, та з їх використанням можна отримувати тільки високо фосфористі феросплави.

Одним із способів зниження вмісту фосфору у високофосфористих марганцевих концентратах є застосування електрометалургійної дефосфорації з отриманням переробного марганцевого малофосфористого шлаку. При цьому супутньо утворюється високофосфористий залізомарганцевий сплав (лігатура) з 2-3% Р. Підвищення конкурентної боротьби за ринки збуту продукції вимагає від виробників феромарганцю отримувати сплави з масовою часткою фосфору 0,15 і 0,35%, в яких відношення [P]/[Mn] має становити 0,0019 і 0,0045 і менше [1].



1 - відношення (%P/%Mn) в марганцевих концентратах Нікопольського родовища; 2,3,4,5 - лінії, що обмежують області допустимого питомого вмісту фосфору в марганцевих концентратах в залежності від вмісту фосфору [% P] в силікомарганці зі збільшеним вмістом фосфору (2); 3 - при виплавці товарного силікомарганцю; 4 - при виплавці передільного силікомарганцю; 5 - виробництво металічного марганцю

Рисунок 4.1. Залежність зміни питомого вмісту фосфору в марганцевих концентратах η_P від вмісту в них марганцю, а також допустимий питомий вміст фосфору (% P/% Mn) в концентратах для отримання феросилікомарганцю з заданим вмістом фосфору

Значний інтерес металургів до розробки способів рафінування марганцевих сплавів пояснюється необхідністю істотного зниження в сплавах і сталях вмісту фосфору, основним джерелом надходження якого в сплави є марганцеві руди. Рафінування розплавів, одержаних на їх основі, в окислювальних умовах шляхом продувки розплавів газоподібним киснем або шляхом присадки твердих окислювачів представляється малоефективним. У цих умовах разом з фосфором в шлак може перейти і частина марганцю − елемента з більш високою хімічною спорідненістю до кисню. Утворений

шлак на основі оксидів цих елементів, насичений фосфором, є техногенним відходом, що важко утилізується. Раціональне рішення задач такого типу дозволить отримувати додаткову кількість сталей і сплавів, збільшивши при цьому коефіцієнт наскрізного вилучення цінних легуючих елементів з вихідної сировини при гарантовано низькому їх угару.

Існуючі способи рафінування сплавів на основі марганцю та інших елементів з високою хімічною спорідненістю до кисню можна розділити, виходячи з їх фізико-хімічної суті, технологічних особливостей і типу одержуваних продуктів на декілька груп.

По агрегатному стану об'єкта рафінування: рафінування сплаву в твердому або рідкому стані з отриманням продукту − низькофосфористого марганцевого сплаву і відходу, яким є шлак, насичений сполуками фосфору.

За типом основних реакцій, які забезпечують інтенсивне і досить повне переведення фосфору в заданому напрямку: окислювальні, відновлювальні, окислювально-відновлювальні або обмінного типу.

За напрямком основної реакції рафінування, яка забезпечує переведення фосфору: з металу в шлакову фазу з метою отримання металевого сплаву на основі марганцю з низьким вмістом в ньому фосфору з досягненням високих значень коефіцієнта розподілу фосфору між шлаком і металом; з металу в газову фазу шляхом утворення його летких з'єднань; із залишенням фосфору в металевій фазі з отриманням низькофосфористого марганцевого шлаку.

За температурою рафінування металу: найбільш доцільно проводити рафінування металів і сплавів при температурі, яка відповідає даній технологічній схемі їх отримання. Наприклад, при рафінуванні ванадієвого шлаку кисневою продувкою використовують вихідний фізично холодний чавун з температурою 1250…1300°С. Вихідна температура супутнього марганцевого сплаву становить 1320…1350°С.

За кількістю окремих стадій, які вирішують відповідні технологічні задачі за рахунок реалізації як відновлювальних так и окислювальних

реакцій. З накопиченням нових даних наведена класифікація може бути розширена або уточнена.

На основі ретельного аналізу фізико-хімічної сутності, переваг та недоліків найбільш поширених способів видалення фосфору із марганцевого сплаву в твердому або рідкому станах, які підтверджені патентами, або випробувані в промислових умовах, можливо зробити обґрунтовані висновки. Існуючим способам дефосфорації феромарганцю притаманні недоліки, які обмежують або практично виключають можливість їх використання в промислових умовах (табл. 4.1). Так, в способі дефосфорації феромарганцю в твердому стані передбачається використання твердого феромарганцю, що потребує попередньої кристалізації сплаву з наступним його подрібненням і нагріванням, необхідним для проведення дефосфорації сплаву при температурі 900…950°С сумішшю NaCl-Na_2CO_3 (1-3 : 1), яку змішують з феромарганцем у співвідношенні 1 : 1…2 [5, 6]. Дефосфорація феромарганцю за цим способом здійснюється за наступною реакцією:

$$2Mn_3P + 3Na_2CO_3 = 2Na_3(PO_4)_2 + CO + 2Mn_3C. \qquad (4.1)$$

Отримані при апробації цього способу результати свідчать про те, що дефосфорація марганцевих сплавів (ФМн70, ФМн88Р30) тільки розплавом $CaCl_2$, а також сумішшю $CaCl_2$ і NaCl дозволяє отримати зниження фосфору в межах 11-25%. Досягти високих ступенів переводу фосфору зі сплаву в шлак, при використанні легкоплавких сумішей на основі хлористого натрію, кальцію, кальциту, натрієвої селітри і ін., на що вказують автори [6], можливо тільки при високих витратах сумішей зазначеного вище складу. Так ступінь дефосфорації ~ 80% може бути досягнута при співвідношенніі «сіль : сплав», яке дорівнює 1,0.

Таблиця 4.1 - Способи дефосфорації марганцевих сплавів

Джерело	Об'єкт рафінування	Характеристика способу		
		Основна реакція/склад реагенту	Температура рафінування	Результат обробки
[5]	Феромарганець, фракція (1-3 мм)	$2Mn_3P + 3Na_2CO_2 =$ $= 2Na_3(PO_4)_2 + CO + 2Mn_3C$; суміш $NaCl$-Na_2CO_3 (1…3):1) з феромарганцем в співвідношенні 1 : (1…2)	900-950°С; рідкий сплав обробляється протягом 10-12 хв., твердий - 120 хв.	Практична відсутність інтенсифікації процесу факторами зовнішнього впливу. Вимагає виконання додаткових операцій и обладнання.
[6]	Високолегований розплав	$[P] + 3/2H_2O + 3/2C =$ $= PH_3\uparrow + 3/2CO$	При температурі рідкого розплаву	Окислювальний потенціал в реакційній зоні повинен бути на рівні 10-18 ч 10-20 атм. Пружність парів фосфору над металевим розплавом становить менше 10-8 ч 10-9 атм. Виділення шкідливих з'єднань, що містять фтор.
[7]	Феромарганець	Шлаки ферохромового виробництва, плавиковий шпат, карбонат натрію, шлаки феротитанового виробництва, карбонат кальцію, гідроксид натрію, гідрооксид кальцію, оксиди заліза або марганцю, кріоліт - Na_3AlF_6	При температурі рідкого розплаву	Нагрів, розплавлення феросплавів в печі та випуск в ківш, який попередньо нагрівається до 600-900°С, ускладнюється процес. Висока токсичність кріоліту.
[8]	Феросилікохром	$5CaO + Si + 2P + C =$ $= Ca_3P_2 + 2CaO{\cdot}SiO_2 + CO$	>1500°С; рідкий розплав	Комплексні фосфіди заліза та хрому мають високу термодинамічну міцність. Для досягнення високих коефіцієнтів розподілу фосфору необхідно підвищувати вміст кремнію в сплаві.
[9]	Феромарганець	$2Mn_3P + 3Na_2CO_3 =$ $= 2Na_3(PO_4) + CO + 2Mn_3C$		

Авторами встановлено, що більш високі показники дефосфорації марганцевих сплавів досягаються при використанні легкоплавких солей з додаванням кисневовмісних компонентів: NaOH, Na_2CO_3, $NaNO_3$ та $CaCO_3$.

Більш перспективним, на наш погляд, є спосіб, в якому передбачається використання твердого феромарганцю, що потребує необхідності попередньої кристалізації сплаву з наступним його подрібненням перед проведенням дефосфорації. Значний час обробки сплаву за практичною відсутністю способів інтенсифікації процесу різко знижує продуктивність та підвищує собівартість продукції. На думку авторів, запропонована ними технологія дефосфорації може становити інтерес при утилізації дріб'язку, який утворюється при розливі, дробленні і класифікації марганцевих сплавів.

Спосіб дефосфорації легованих розплавів шляхом випаровування фосфору з металу в газову фазу здійснюється у дві стадії [10, 11]. На першій − окислювання фосфору до P_2O_5 з подальшим його переходом в шлак. На другій стадії для переводу фосфору в газову фазу в зону утворення оксидної фази вводиться вуглець у вигляді графіту. Максимальне значення ступеню дефосфорації, отримане в ході рафінування на протязі 3-4 хвилин обробки становило 50…60% з мінімальною втратою хрому. При більш тривалій витримці степінь дефосфорації зніжувалась до 20%. В якості окислювача можливе використання газокисневих сумішей або твердого окислювача. Слід відзначити, що перехід фосфору через шлак в газову фазу уявляється малоймовірнім, так як пружність парів фосфору над металевим розплавом становить величину менше 10^{-8}…10^{-9} атм.

Для реалізації за даним способом необхідне здійснення реакції: [P] + $3/2H_2O$ + 3/2C = PH_3 + 3/2CO. Окислювальний потенціал системи повинен буті на рівні 10^{-18}…10^{-20} атм. Необхідність підтримки низького окислювального потенціалу реакційної зони протягом усього часу рафінування пов'язано зі значними технологічними труднощами, що ставить під сумнів доцільність технологічної схеми для здійснення даного процесу в промислових умовах. Також продуктом даної реакції є PH_3 (фосфін), що

відноситься до речовини загальної отруйної дії та потребує додаткових витрат на його нейтралізацію.

Значна кількість компонентів-реагентів (шлаки ферохромового виробництва, плавиковий шпат, карбонат натрію, шлаки феротитанового виробництва, карбонат кальцію, гідроксид натрію, гідроксид кальцію, оксиди заліза або марганцю, кріоліт − Na_3AlF_6), які складають суміші для дефосфорації, ускладнюють процес дефосфорації феросплавів, тому що включають нагрів сплаву, розплавлення в печі та випуск в ківш, який попередньо нагрівається до 600-900°С [7]. Висока токсичність кріоліту, як джерела утворення HF або шламу його виробництва, є окремим и досить суттєвим недоліком цього способу, який негативно впливає на екологічну безпеку.

В якості додаткової інформації, яка може бути використана при розробці складів шлакоутворюючих сумішей рафінуючого призначення і вибору умов, що знижують шкідливий вплив кріоліту, наведено його склад, мас. %: F - 51,5; Na - 22,8; Al - 15,5; SO_4 - 0,35; SiO_2 - 0,18; C - 1,45; Fe_2O_3 - 0,23. Результати проведених термодинамічних розрахунків дозволили отримати температурні залежності констант реакцій утворення HF, SiF_4 і $CaSO_4$ (рис. 4.2). Аналіз наведених залежностей свідчить про те, що перехід сірки в сульфатну форму виключає утворення HF по реакції 1. Для отримання більш повної інформації про небезпеку використання матеріалів, що містять фтористі з'єднання, проведено розрахунки змінення концентрації HF на різних відстанях від джерела його виділення (рис. 4.3). В якості джерела HF використано дослідні шлакові розплави на основі CaO, Al_2O_3, SiO_2 та CaF_2 при 1300°С.

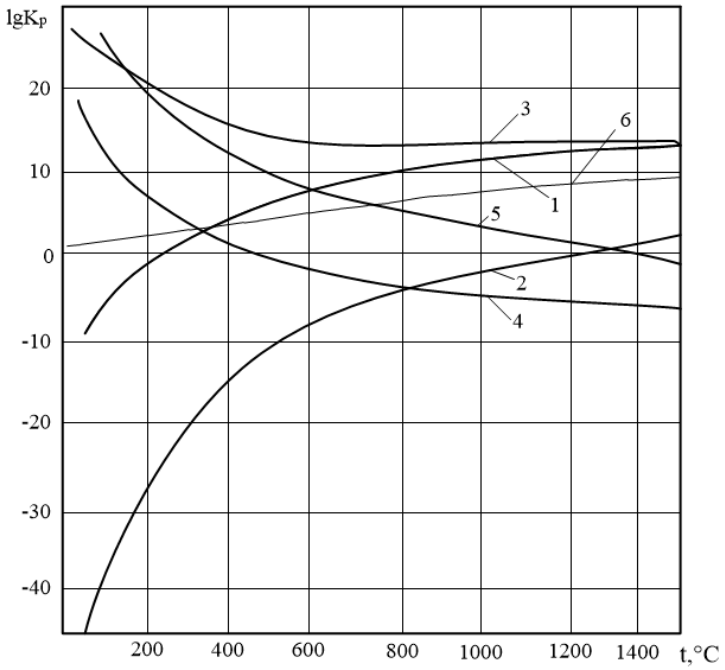
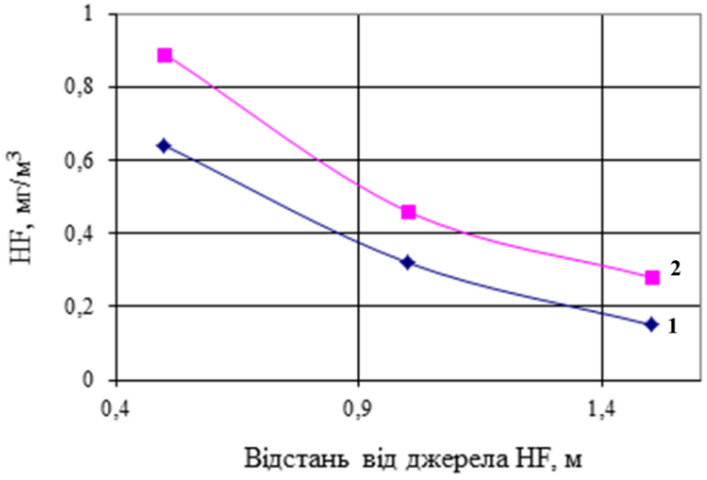


Рисунок 4.2 - Температурні залежності констант реакцій утворення HF, SiF_4 і $CaSO_4$ за реакціями:

1. $CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HF\uparrow + CaSO_4$; 2. $CaF_2 + H_2O \rightarrow 2HF\uparrow + CaO$;

3. $Ca(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O$; 4. $4HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4\uparrow + 2H_2O$;

5. $CaS + 2HF \rightarrow CaF_2 + H_2S$; 6. $CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2CO_3$; $H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O$



1 - вміст CaF_2 - 10%; 2 - вміст CaF_2 - 20%

Рисунок 4.3 - Залежність вмісту HF (мг/м^3) в атмосфері від відстані від джерела HF (м) - дослідного шлаку при 1300°С

Експериментальні дані про вміст HF на різних відстанях від джерела його утворення, які представлені на рис. 4.3, свідчать про те, що необхідний пошук замінників фторвмісних матеріалів, які застосовуються для зниження температури і в'язкості шлакових розплавів, використання яких на заводах країн Євросоюзу заборонено.

Згідно [12, 13] при нагріванні шламів електролітичного виробництва алюмінію, які можуть бути використані в якості одного з компонентів суміші для дефосфорації, з великою термодинамічною ймовірністю можуть протікати наступні реакції за участю фторидів кальцію і магнію, що входять до складу шламів, та фтористоводневої кислоти з концентрацією 25-35% і соди:

$$12HF + Al_2O_3 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3AlF_6 + 3CO_2 + 6H_2O, \quad (4.2)$$

$$Na_2SO_4 + 2HF = 2NaF + H_2SO_4, \quad (4.3)$$

$$SiO_2 + 6HF = H_2SiF_2 + 2H_2O. \quad (4.4)$$

Аналіз представлених реакцій (4.2-4.4) свідчить про те, що по реакції (4.2) відбувається утворення кріоліту. Для видалення сульфатів з розчинів газоочистки автори пропонують використовувати спосіб виведення сульфатів з використанням природного холоду, описаний в [13].

У дослідженнях дефосфорації залізохромистих сплавів встановлено, що сплави без кремнію, насичені вуглецем, рафінуються основними шлаками значно гірше [10, 14]. Сумарна реакція дефосфорації феросплаву в відновлювальних умовах має вигляд:

$$5CaO + Si + 2P + C = Ca_3P_2 + 2CaO\cdot SiO_2 + CO. \quad (4.5)$$

В роботі [8] проведена оцінка рівноважних коефіцієнтів розподілу фосфору між розплавами в системі Mn - P - Ca - CaF_2 - CaO, насиченими оксидом кальцію при 1600°С, в залежності від вмісту в них фосфору. Встановлено, що зниження температури, приводить до підвищення активності кальцію в шлаку, збільшує ефективність процесу відновлювальної дефосфорації. В роботі також відзначено, що введення заліза в марганець практично не впливає на рівноважний коефіцієнт розподілу фосфору, а введення кремнію і вуглецю декілька збільшує його. З огляду на те, що в реальних умовах в більшості плавильних агрегатів повітряна атмосфера, можна очікувати істотного зниження показника теоретичної дефосфорації. Кисень і азот повітря є більш сильними окислювачами, ніж фосфор, тому в реальних умовах це призведе до важко контрольованої рефосфорації, особливо при високих температурах процесу.

Пропонований авторами спосіб дефосфорації може бути досить ефективно реалізований в умовах шлакової дефосфорації в слабо окислювальних умовах (вакуум або інертна атмосфера при низькому парціальному тиску кисню та азоту). При виконанні цих умов можливий перехід фосфору в газову фазу і зв'язування його в стійкі неметалеві включення типу фосфідів без помітних втрат марганцю або інших елементів, що мають високу хімічну спорідненість до кисню. При цьому, додатковою умовою є використання футерування плавильного агрегату на основі матеріалів з низькими парціальними тисками кисню.

4.2 Розрахункове визначення активності фосфору в системах Fe-Mn-C-P для вирішення практичних завдань дефосфорації сплавів на основі заліза

Системи Fe-Mn-P, Mn-C-P та Fe-Mn-C-P є найбільш важливими для металургії. Сплави на їх основі знаходять широке застосування в різних областях сучасної техніки. Для вдосконалення технології виробництва цілого

ряду сталей і сплавів, марганцевих феросплавів, оптимізації процесів рафінування, легування сталі необхідне знання термодинамічних властивостей розплавів цих систем і, перш за все активності компонентів, а саме фосфору. Існують лише уривчасті відомості про активність фосфору в рідких сплавах системи Fe-Mn-P [15, 16], Mn-C-P [17] і відсутні в системі Fe-Mn-C-P. Відомий ряд робіт, присвячених дослідженню активності фосфору в розплавах системи Fe-P [18, 19] різними методами в широкому інтервалі температур. Результати цих робіт мали велике значення для успішного вирішення практичних завдань дефосфорації сплавів на основі заліза. Наявні в літературі дані про активність фосфору в розплавах системи Mn-P [20-24] суперечливі. У зв'язку з цим відсутня надійна інформація про активність фосфору в цій системі. Автори сходяться на думці тільки в тому, що в розплавах системи Mn-P, Fe-P має місце сильна міжчасткова взаємодія марганцю з фосфором і заліза з фосфором, що характеризується значним негативним відхиленням від закону Рауля, причому в розплавах Mn-P більш інтенсивна взаємодія між компонентами в порівнянні з Fe-P [23].

Недолік інформації про системи Fe-Mn-P, Mn-C-P та Fe-Mn-C-P обумовлений об'єктивними труднощами, що виникають при експериментальному дослідженні, а саме тим, що при температурах стабільності рідкої фази марганець і фосфор характеризуються дуже високими величинами тиску насиченої пари і, крім того, марганець, маючи високу спорідненість до кисню, має здатність утворювати сполуки з різними ступенями окислення.

Теоретичне визначення коефіцієнтів активності фосфору. У даній роботі методом математичної статистики визначено рівняння найкращої поліноміальної функції яка апроксимує залежність активності фосфору від складу сплаву і температури:

$$a_P = T^{13.8}\, x_P^{0.75}\, x_{Mn}^{-0.74}\, x_{Fe}^{-0.1} 1.1 \cdot 10^{-50}, \quad R^2 = 0{,}86. \qquad (4.6)$$

Встановлена величина апроксимації має достатнє значення, що вказує на адекватність цієї залежності реально спостережуваним значенням активності фосфору. Рівняння (4.6) може бути використано для розрахунків коефіцієнтів активності фосфору в системі Fe-Mn-P[25, 26, 27].

При заміні в складі сплаву заліза на вуглець автори робіт [28, 29] дають такий вираз для коефіцієнтів активності фосфору при безкінечному розбавлені, отримане на основі моделі квазіідеальних асоційованих розчинів [30]:

$$\ln \gamma_P^0 = -\frac{12051}{T} - \ln\left[\exp\left(\frac{16500}{T} - 8{,}145\right) + 1\right]. \qquad (4.7)$$

З урахуванням впливу вуглецю на активність фосфору в рідкому марганці $\ln\gamma_P = \ln\gamma_P^0 + 3{,}9x_C$ був отриманий масив даних залежності коефіцієнта активності від різних складів системи Mn-P-C і температури, обробкою якого отримано вираз для коефіцієнта активності фосфору для системи Mn-P-C:

$$a_P = T^{16,7}\, x_P^{-0,15}\, x_{Mn}^{-0,19}\, x_C^{1,531} 1{,}62 \cdot 10^{-57},\ R^2=0{,}99. \qquad (4.8)$$

Досить високе значення коефіцієнта кореляції (0,99) вказує на адекватність цієї залежності спостережуваним значенням коефіцієнтів активності фосфору. Рівняння (4.8) може бути використано для розрахунків коефіцієнтів активності фосфору в системі Mn-P-C [31].

Вперше отримано рівняння загальної залежності коефіцієнта активності фосфору для багатокомпонентної системи Fe-Mn-P-C шляхом обробки даних по системам Fe-Mn-P та Mn-P-C:

$$a_P = T^{15,4} \cdot x_P^{-0,014} \cdot x_{Mn}^{-0,92} \cdot x_{Fe}^{-0,7} \cdot 4{,}83 \cdot 10^{-57} \cdot x_C^{-0,68},\ R^2=0{,}99. \qquad (4.9)$$

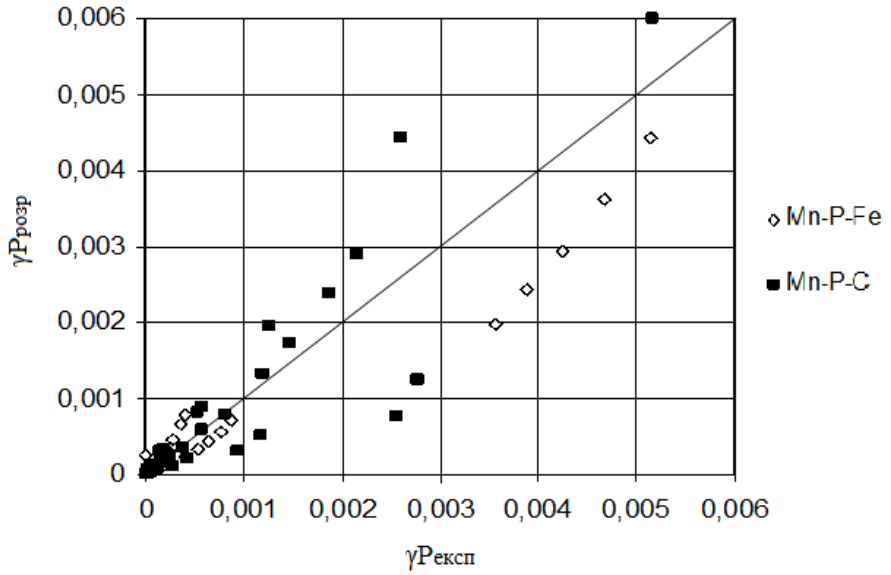


Рисунок 4.4. Порівняння величин коефіцієнтів активності фосфору в розплавах систем Mn-P-C та Mn-P-Fe зі значеннями, розрахованими за допомогою рівняння (4.9)

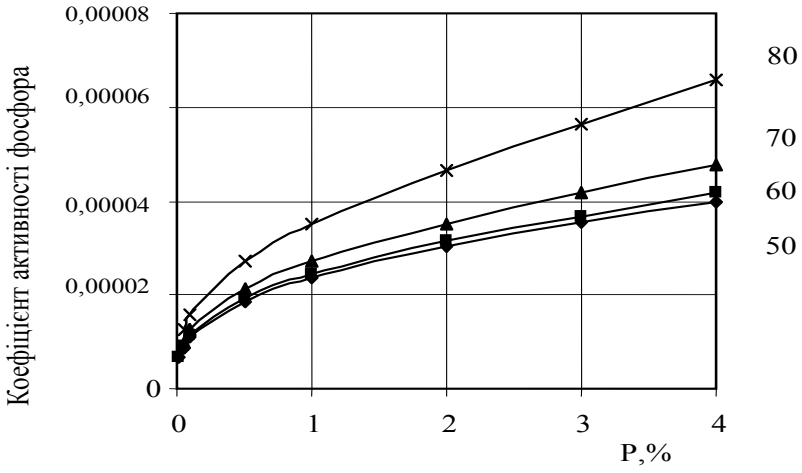


Рисунок 4.5. Вплив вмісту фосфору на коефіцієнт активності фосфору при різних вмістах марганцю в сплаві при температурі 1550^0C (цифри у кривих вказують на вміст марганцю в сплаві)

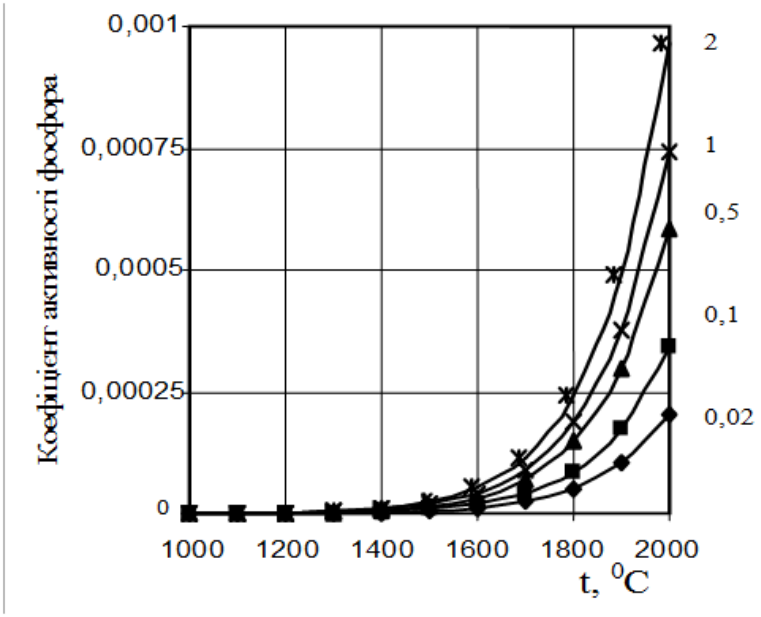


Рисунок 4.6. Вплив температури на коефіцієнт активності фосфору при різних вмістах фосфору в сплаві (цифри у кривих вказують на вміст фосфору в сплаві)

З рисунка 4.4 випливає, що відхилення розрахованих величин від експериментальних не перевищує 15%, що говорить про хорошу узгодженість параметрів в досліджуваній функціональній залежності. Для визначення впливу температури розплаву і вмісту його компонентів на коефіцієнт активності фосфору проведено математичний аналіз. Початкові умови системи находяться в наступних межах: склад розплаву Mn=50-80%, P=0,02-2%, температура 1000-2000^{0}C. Вплив вмісту фосфору на коефіцієнт активності фосфору при різних вмістах марганцю в сплаві представлений на рисунку 4.5. З ростом фосфору в сплаві коефіцієнт активності фосфору збільшується, причому підвищення концентрації марганцю вище 70% призводить до значного збільшення значень коефіцієнтів активності фосфору, що говорить про залежність активності фосфору від вмісту марганцю в металі. Для обраних вмістів фосфору вплив температури на коефіцієнт активності фосфору ідентичний (рис.4.6), з ростом температури коефіцієнт активності фосфору збільшується, при температурі вище 1500^{0}C

спостерігається різкий стрибок активності фосфору. Таким чином, отримано рівняння залежності коефіцієнта активності фосфору від складу сплаву і температури для багатокомпонентної системи Fe-Mn-P-C. Дане рівняння дозволить розрахувати активність фосфору для різних сплавів системи Fe-Mn-P-C [25-27].

4.3 Експериментальні дослідження дефосфорації марганцевих сплавів, що утворюються при електрометалургійній дефосфорації марганцевої руди

4.3.1 Відпрацювання технології виплавки марганцевого малофосфористого шлаку (МФШ) в печі РКЗ-23 з використанням в шихті агломерату АМНВ-2Г, який одержано в аглоцех НЗФ із застосуванням окисно-зернистого концентрату 2 сорту фр.0-1 мм

Для виробництва конкурентоспроможних феросплавів з пониженим вмістом фосфору, без використання імпортної руди з низьким вмістом фосфору, було застосовано технологію виплавки малофосфористого шлаку МФШ. Основним компонентом шихти при виплавці марганцевих сплавів є малофосфористий шлак, який отримують з марганцевих концентратів в рудовідновлювальних печах шляхом селективного відновлення елементів.

Для виплавки МФШ [31, 32] використовувався агломерат АМНВ-2Г наведеної нижче якості:

Mn	SiO_2	CaO	MgO	Fe	P	$\frac{\%\ CaO + \%\ MgO}{\%\ SiO_2}$	Міцність, %	фракція -5 мм,%
39,9	27,3	8,3	2,4	2,2	0,18	0,39	77,5	3,2

Дрібнофракційний окисно-зернистий марганцевий концентрат, що отримується на ПАТ «Покровський гірничо-збагачувальний комбінат» шляхом збагачення відвальних шламів, відповідає технічним умовам ТУ У 07.2-00190928-007:2012. Типовий хімічний склад дрібнофракційного окисно-зернистого концентрату 2-го сорту фр. 0-1 мм представлений в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2. Хімічний склад окисно-зернистого марганцевого концентрату, мас. %

Mn	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe	P	п.п.п.	W^d
33,3	26,2	2,2	2,0	2,1	4,5	0,17	12,7	22,1

В наслідок дрібного фракційного складу, що утруднює процес плавки в промисловій руднотермічній електропечі, концентрат піддавався агломерації на промисловій агломашині АКМ-5-105 аглоцеху ПАТ НЗФ продуктивністю 200 т агломерату на годину. В ході виконання роботи розроблені та відпрацьовані в промислових умовах основні параметри технології виробництва агломерату АМНВ-2Г із застосуванням в складі аглошихти дрібнофракційного окисно-зернистого концентрату 2-го сорту фр. 0-1 мм. Для забезпечення формування гранул аглошихти, достатньої її газопроникності при спіканні агломерату і необхідного хімічного складу в агломераті в складі аглошихти поряд з окисно-зернистим концентратом використовувався карбонатний концентрат МГОК 1-го сорту і реагент торф гідроксидний. Типовий хімічний склад і характеристики міцності агломерату АМНВ-2Г наведені в таблиці 4.3.

Виплавка шлаку марганцевого малофосфористого (МФШ) проводилася в печі № 11 цеху виробництва феросплавів (ЦПФ). Піч кругла, закрита, трьохелектродна, обладнана трьома однофазними трансформаторами сумарною номінальною потужності 23 МВ А, діаметр електродів 1200 мм, діаметр плавильного простору ~ 9700 мм, глибина ванни -3600 мм.

Таблиця 4.3. Якісні характеристики агломератуАМНВ-2Г, %

Mn	SiO_2	CaO	MgO	Fe	P	Основність	Міцність, %	Фракція -5 мм, %
39,9	27,3	8,3	2,4	2,2	0,18	0,39	77,5	3,2

В якості шихтових матеріалів для виплавки МФШ використовувався:

агломерат АМНВ-2Г і вуглецевий відновник − кокс сортований. Наважка коксу при плавці визначалась виходячи з розрахунку забезпечення умов повного відновлення оксидів фосфору і заліза, а також 10-15% оксидів марганцю, що містяться в марганцевій сировині, з подальшим утворенням попутного сплаву (марганцевої лігатури з 1,2-1,7% Р) [31].

Шлак виплавлявся безперервним процесом з періодичним випуском продуктів плавки (МФШ і марганцевої лігатури). Електричний режим процесу: потужність − 12-14 МВт, робочі ступені напруги пічних трансформаторів − 3-5, ток на електродах − 32-36 кА, напруга на низькій стороні трансформатора − 210-230 В, напруга на електродах – 120-130 В, активний опір під електродами − 2,2-3 МОм, величина знімання електроенергії між випусками − 15-20 тис. кВт·годину. Процес отримання МФШ характеризується рівним і стабільним газовим і електричним режимами.

Шлак випускався в шлакову чашу, марганцева лігатура - в сталевий ківш. МФШ і лігатура розливалися на розливних машинах ІЗТМ-7201І. Хімічний склад МФШ і марганцевої лігатури в період проведення промислових дослідів наведені в табл. 4.4 та 4.5.

Таблиця 4.4. Хімічний склад МФШ, %

Mn	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe	P	(%P)/(%Mn)
38-41	32-34	6-8	2-3,5	23-3,5	0,4-1,0	0,012-0,050	$(3\div12)\cdot10^{-4}$

Таблиця 4.5. Хімічний склад марганцевої лігатури, %

Mn	Si	C	Fe	P
48-66	0,1-0,8	5,2-5,7	25-45	1,2-1,9

При проведенні роботи було досліджено вплив відношення С/Mn в шихті, тривалості витримки розплаву МФШ в чаші та інших технологічних факторів на якість малофосфористого шлаку. У початковий період

досліджень ставлення C/Mn в шихті підтримували в межах 0,14-0,16, при цьому вміст марганцю в шлаку становило 37-38,5%, а вихід лігатури - 135-140 кг/б.т. МФШ. Зменшивши відношення C/Mn в шихті до 0,10-0,12, вдалося домогтися підвищення вмісту марганцю в МФШ до 39,5-41,5%, кількість одержуваної лігатури зменшилася до 120 кг/б.т. Збільшення тривалості витримки МФШ перед розливанням до 2-3 годин сприяло більш повному осадженню корольків фосфористої лігатури з шлакової в металеву фазу і зниження концентрації фосфору в шлаку з 0,040-0,060 до 0,015-0,030%. З метою зниження концентрації фосфору в шлаку доцільно повторне використання лігатури в складі шихтових матеріалів. При цьому внаслідок збільшення кількості металевої фази в ванні печі підвищується коефіцієнт розподілу фосфору між металом і шлаком. Як показали промислові випробування, оптимальним є введення лігатури в кількості 4-8% від маси задається марганцевої сировини. Розподіл фосфору і марганцю між продуктами плавки наведено в табл. 4.6.

Таблиця 4.6. Розподіл фосфору и марганцю між продуктами плавки, %

Елемент	Шлак (МФШ)	Метал (лігатура)	Ульот і втрати
Фосфор	12,5	87,0	0,5
Марганець	84.8	13,7	1,5

Аналіз даних табл. 4.6 показує, що основна маса внесеного шихтовими матеріалами фосфору 87,0% переходить в металеву фазу − лігатуру, марганцю 84,8% − в шлакову фазу (МФШ).

В ході виконання роботи освоєно технологію виплавки МФШ з використанням в складі марганцевого агломерату концентрату ОЗМК 2-го сорту фр. 0-1 мм. Досягнуті техніко-економічні показники виплавки шлаку марганцевого малофосфористого з використанням в аглошихту дрібнофракційного окисно-зернистого марганцевого концентрату, виробленого ПАТ «ОГЗК», наведені в таблиці 4.7.

Таблиця 4.7. Техніко-економічні показники виплавки МФШ з використанням в аглошихту дрібнофракційного окисно-зернистого марганцевого концентрату

Показники	Значення
Питома витрата марганцевої сировини (АМНВ-2Г), кг/б.т.	1239
Вилучення марганцю, %	84,8
Наскрізне вилучення марганцю (МФШ та лігатура), %	98,5
Питома витрата коксу сортованого (сух.), кг/б.т.	75
Вихід лігатури, кг/б.т.	128
Питома витрата електроенергії, кВт·год./б.т.	1015
Питома витрата електродної маси, кг/б.т.	1,93

При реалізації аналогічного процесу виробництва малофосфористого марганцевого шлаку, відомого з [33, 34] отримують малофосфористий шлак в якому міститься 45÷46% Mn та 0,01÷0,017% фосфору. Крім того при виплавці 1 т такого шлаку отримують 96 кг супутнього металу, в якому міститься 35÷55% Mn; 27÷47% Fe; 4÷4,5% P; 0,1÷0,3% Si та 3÷4,0% C. Такий супутній метал є відходом при виробництві марганцевих сплавів, при якому втрачається близько 50 кг марганцю на кожну тону отриманого малофосфористого марганцевого шлаку. Аналогічні дані наведено в [35]. Шлак повинен містити не менше 26-28% SiO_2, а інакше він стає рідиною з високою в'язкістю та містить значну кількість корольків високофосфористого металу. Якщо в марганцевій руді вміст кремнезему недостатній, то в шихту додають деяку кількість кварциту. Більш доцільно вводити в шихту низькосортну висококремнеземисту марганцеву руду, оскільки вартість такої руди значно нижче вартості високосортної марганцевої руди и кварциту, а результати плавки виходять однаковими.

Хімічний склад попутного високофосфористого продукту має розбіг, виходячи з інформації, наведеної в різних джерелах (табл. 4.8).

Таблиця 4.8. Хімічний склад попутного високофосфористого продукту за різними джерелами

Компо-нент	Жуков В.І. [36]	Толочко М.В. [43]	Храпко С.А [38]	Гасик М.І. [34]	За даними НЗФ
Mn	45…60	65	60…70	35…55	64,6
Si	0,5…1	-	-	0,1…0,3	0,75
C	3…4	5	5…6	3,0…4,0	5,8
P	2…4	3	2…4	4,0…4,5	1,37
Fe	решта	28	25…30	27…47	решта

4.3.2 Термодинамічне прогнозування показників дефосфорації супутнього високофосфористого марганцевого сплаву

Супутній високофосфористий марганцевий сплав застосовується для розкислення високофосфористих сталей [37] та як джерело фосфору для ливарних чавунів. Втрата частки марганцю з супутнім металом знижує степінь наскрізного вилучення марганцю. Це приводить до накопичування марганцевого відходу з високим вмістом фосфору, який має обмежене застосування. На цей час його використовують, наприклад, при виплавці автоматних високофосфористих сталей та в ливарному виробництві. Більша частина попутного сплаву відправляється у відвали, що зменшує ефективність розглянутої технології.

Зіставлення фізико-хімічних особливостей дефосфорації залізовуглецевого розплаву та прогнозуємих умов дефосфорації супутнього марганцевого сплаву (техногенного відходу виробництва малофосфористого марганцевого шлаку) показало, що дефосфорація попутного сплаву може бути ефективно реалізована двома шляхами. За першим способом можливе отримання товарного феромарганцю шляхом переводу фосфору в шлак за рахунок використання шлакоутворюючої суміші з високою фосфідною ємністю. За другим – отримання переробного малофосфористого марганцевого шлаку та сплаву на основі заліза і фосфору без утворення відходу рафінування сплаву шляхом окислювального рафінування попутного

сплаву при використанні шлакоутворюючих матеріалів з обов’язковим виключенням з їх складу вапна.

Одним з раціональних способів дефосфорації представляється рафінування рідких сплавів з виділенням в окрему першу стадію окислювання кремнію розплаву з подальшою дефосфорацією з використанням шлакоутворюючої суміші (двохстадійна схема). Згідно з двохстадійним способом, дефосфорацію вуглецевого феромарганцю з підвищеним вмістом кремнію проводять у дві стадії [39]:

1 - окислення кремнію одним з відомих в металургії прийомів (марганцевою рудою, введення окалини або продувка киснем);

2 - дефосфорація сплаву присадками суміші на основі карбіду та фториду кальцію при їх співвідношенні 1 : 1.

Реалізація даного способу дозволяє досягати високого ступеню рафінування при використанні відносно не дефіцитних матеріалів при проведенні рафінування у рідкому стані без необхідності охолодження сплаву до твердого стану. Промислове впровадження даного способу обмежено тим, що на цей час процес не забезпечує ефективного окислення кремнію до вмісту його в сплаві, необхідного для проведення наступного етапу − інтенсивної дефосфорації сплаву. Крім того, при використанні для окислення кремнію газоподібного кисню, значно підвищується температура сплаву та шлаку. Це знижує інтенсивність екзотермічної реакції дефосфорації, збільшує угар марганцю, що відповідно впливає на металургійну цінність сплаву та обмежує застосування способу. При проведенні десиліконізації та дефосфорації сплаву важко контролювати змінення властивостей шлаку − температуру плавлення та в'язкість, зменшуються активності компонентів шлаку, які негативно впливають на повноту дефосфорації сплаву. Крім того, необхідність ведення рафінування у дві стадії збільшує час рафінування, знижує продуктивність процесу дефосфорації сплаву.

Значний інтерес може представляти процес дефосфорації марганцевого сплаву шляхом його окислювального рафінування, який реалізується одностадійно в одному агрегаті конвертерного типу. У цьому випадку значне виділення теплової енергії від реакцій окислення марганцю, кремнію та заліза буде потребувати використання охолоджувачів плавки.

Таки чином, найбільш ефективна за результатами, що можуть бути отримані, є дефосфорація марганцевих сплавів у їх вихідному рідкому стані. В якості дефосфораторів доцільно використовувати шлакоутворюючі з високими рафінуючими здатностями (фосфідною ємністю) або шляхом окислювального рафінування рідкого сплаву з використаних при необхідності додатково матеріалів для охолоджування металевої та шлакової фази.

Враховуючи недоліки, розглянутих вище способів зниження вмісту фосфору, розроблено спосіб дефосфорації, технологічна сутність якого полягає в проведенні рафінування сплаву від фосфору та кремнію в одну стадію [40]. Для забезпечення одностадійного проведення процесів десиліконізації та дефосфорації системи Mn-Fe-C-P-Si, в складі компонентів вихідної шлакоутворюючої суміші доцільно використовувати в якості окислювача прокатну окалину ($FeO+Fe_2O_3$). В якості компонентів, призначених для створення умов для переводу домішок сплаву в шлакову фазу, використовують матеріали на основі CaO, Al_2O_3 та ортосилікат натрію Na_4SiO_4.

Результатами експериментальних досліджень обґрунтовано раціональний склад суміші и проаналізовано реакції в системі Mn-Fe-C-P-Si, які не заперечуються формальною термодинамікою. На основі розрахунку енергетичного балансу процесу оцінена можливість проведення дефосфорації без використання зовнішніх джерел теплової енергії. При обґрунтуванні раціонального складу суміші та встановленні ефективних параметрів способу рафінування використаний системний метод, що враховує вихідну температуру сплаву, її можливе підвищення в процесі окислювального

рафінування, хімічний склад и форму існування в розплаві фосфору, термодинамічні параметри основних реакцій и загальновідомі особливості кінетики дефосфорації та десиліконізації сплавів на основі марганцю та положення класичної схеми дефосфорації сталі.

При обмеженні рівня окислення марганцю та забезпеченні суттєвого зниження фосфору в сплаві, що рафінується, необхідно сформувати шлакову фазу евтектичного складу з високими по відношенню до фосфору рафінуючими властивостями та температурою нижче за температуру сплаву у його вихідному стані перед рафінуванням. З використанням діаграми стану системи SiO_2-CaO-Al_2O_3 визначили раціональний компонентний склад вихідної суміші для забезпечення отримання шлакової евтектики з температурою плавлення біля 1200^{o}C, що відповідає реальній температурі марганцевого сплаву – 1320…1350^{o}C. Згідно з діаграмою стану системи SiO_2-CaO-Al_2O_3 необхідна температура плавлення шлаку (~1200°C) забезпечується наступним вмістом вказаних вище компонентів (мас.%) відповідно: (56…64):(20…26):(10…16). Мінімальна температура плавлення (1165°C) відповідає вмісту компонентів (мас.%): відповідно, 62:23:15. Такий склад рафінуючої суміші забезпечує шлаку на протязі тривалого часу рафінування сплаву високі рафінуючи властивості. З урахуванням результатів аналізу діаграми стану в якості основного компонента рафінуючої суміші, що сприяє зниженню вмісту фосфору, використано ортосилікат натрію (Na_4SiO_4), вміст якого в суміші повинен відповідати кількості, яка необхідна для переводу всього фосфору у шлак.

Проведення процесу дефосфорації рідкого вуглецевого феромарганцю з підвищеним вмістом фосфору і кремнію, який утворюється при виробництві малофосфористого шлаку, в одну стадію потребує використання шлакоутворюючої суміші заданого складу. Раціональним є використання попередньо брикетованої суміші на основі залізної окалини, вапна, бокситу та ортосилікату натрію при їх наступному співвідношенню, мас.%: залізна

окалина - 52, 0…57,4; вапно - 6,2…8,6; боксит - 4,5…6,2; ортосилікат натрію - 30,5…30,4.

Термодинамічні умови протікання реакції окислення кремнію та фосфору свідчать, що раціональна температура для здійснення реакцій дефосфорації повинна становити не більше 1350^{o}C, яка практично співпадає з температурою реального розплаву на випуску (1250…1350^{o}C). Оскільки реакція дефосфорації є екзотермічною, підвищення температур призведе до зниження повноти переводу фосфору в шлак. В реальних температурних умовах рідкоплинність шлаку, який утворюється при використанні дослідної шлакоутворюючої суміші буде достатньою для ефективної реалізації дефосфорації за час рафінування сплаву.

Виходячи з даних відомостей, комп`ютерне моделюванні рівноважного розподілу компонентів в системі метал-шлак проводилося при температурі 1350^{o}C. Під час рафінування марганцевого сплаву здійснюється ряд реакцій. Розрахунок виконували за допомогою програми HSC Chemistry 5.11 для температури 1350°C. Реакції окислювання кремнію та фосфору марганцевого сплаву здійснюється гематитом та вюститом:

$$Si + 6/19Fe_2O_3 + 60/57FeO = SiO_2 + 96/57Fe, \quad (4.10)$$

ΔG_{1623K} = -329,567 кДж/моль; ΔH_{1623K} = -367,927 кДж/моль; $K_{1623K} = 4{,}043 \cdot 10^{10}$.

$$2P + 15/19Fe_2O_3 + 150/57FeO = P_2O_5 + 240/57Fe, \quad (4.11)$$

ΔG_{1623K} = -43,754 кДж/моль; ΔH_{1623K} = -113,185 кДж/моль; $K_{1623K} = 25{,}60$.

Реакція дефосфорації сплаву при взаємодії з ортосилікатом натрію Na_4SiO_4 ($2Na_2O \cdot SiO_2$):

$$P_2O_5 + 1{,}5 \cdot 2Na_2O \cdot SiO_2 = 2Na_3PO_4 + 1{,}5SiO_2, \quad (4.12)$$

ΔG_{1623K} = -461,355 кДж/моль; ΔH_{1623K} = -669,413 кДж/моль; $K_{1623K} = 7{,}049 \cdot 10^{14}$.

Сумарна реакція переводу кремнію та фосфору у шлак буде мати наступний вигляд:

$$Si+21/19Fe_2O_3+210/57FeO+2P+3/2Na_4SiO_4=336/57Fe+2Na_3PO_4+5/2SiO_2, \quad (4.13)$$

$$\Delta G_{1623K}= -834{,}676 \text{ кДж/моль}; \ \Delta H_{1623K} = -1150{,}525 \text{ кДж/моль};$$

$$K_{1623K} = 7{,}294 \cdot 10^{26}.$$

Розрахункова теплоздатність сумарної реакції становить 315 Ккал на один кілограм реагуючих компонентів. Теплова енергія, яка виділяється за сумарною реакцією може покрити значну частину витрат теплоти на утворення активної шлакової фази (нагрівання, розчинення та плавлення компонентів суміші). Зведені результати комп'ютерного моделювання розподілу елементів в металевій та шлаковій фазах і результати експериментальної плавки приведені у таблиці 4.9.

Таблиця 4.9. Результати теоретичного дослідження дефосфорації високофосфористого сплаву та показники рафінування дослідної плавки

До рафінування		Після рафінування (комп'ютерне моделювання)			Результати дослідної плавки	
Склад металу		Склад металу	Склад шлаку		Склад металу	
Елемент	%	%	З'єднання	%	Елемент	%
Mn	64,6	61,25	Na_3PO_4	53,21	Mn	62,31
C	5,8	5,48	CaO	8,13	C	5,36
Si	0,75	-	SiO_2	25,01	Si	0,09
P	1,37	0,06	Al_2O_3	7,95	P	0,42
Fe	27,48	33,21	Na_4SiO_4	2,64	Fe	31,82
Степінь дефосфорації,%			FeO	3,06	69,34	
			95,75			

Результати комп'ютерного моделювання та експериментальне дослідження процесу рафінування марганцевого сплаву з підвищеним вмістом кремнію та фосфору свідчать про доцільність використання

дослідної шлакоутворюючої суміші на основі Na_4SiO_4. Порівняння розрахункових даних з результатами дослідної плавки показують, що є розбіжності в їх значеннях. Ці розбіжності пов'язані з тим, що в реальних умовах термодинамічний прогноз не завжди співпадає з кінетикою реального процесу. Отримані експериментальні дані свідчать про досягнення аналізуємою системою стану динамічної рівноваги на відміну від даних термодинамічних розрахунків за програмою, яка не враховує кінетику протікання реального процесу та припущень, прийнятих при моделюванні.

Результати експериментальних досліджень показали, що прийняті фізико-хімічні особливості одностадійного способу рафінування сплаву від кремнію та фосфору при температурі ~ 1350^oC, забезпечують захист марганцю від окислювання при застосуванні Na_4SiO_4. Тому є доцільним впровадження розробленої схеми дефосфорації супутнього марганцевого сплаву, який утворюється при виробництві малофосфористого шлаку, в промислових умовах. З урахуванням того, що лімітуючою ланкою процесу рафінування є реакція окислення фосфору сплаву за рахунок взаємодії з Fe_2O_3, доцільно використання примусового перемішування металу та сплаву шляхом продування нейтральним газом.

В реальних умовах виробництва при здійсненні процесу дефосфорації супутнього сплаву можливо застосування різних схем обробки та умов його проведення. При утворенні супутнього сплаву з температурою ~ 1300^oC в умовах виробництва малофосфористого шлаку, з метою мінімізації витрат на проведення дефосфорації сплаву з використанням наявного обладнання цеху, проведення процесу рафінування може бути реалізовано по наступним схемам:

- нагрів ковша до температури 900…1000^oC, в який випускається супутній сплав, з подальшою подачею на дно ковша 50% шлакоутворюючої суміші, яка необхідна на весь процес рафінування сплаву; випуск 1/3 супутнього сплаву на брикетовану частину ШУС, подача другої частини ШУС (50%) з подальшим випуском рідкого сплаву. У цьому разі тривалість

процесу рафінування буде обмежена зниженням температури розплаву до температури плавлення шлакової евтектики (біля 1200^{o}C);

- нагрів суміші (100%), яка попередньо брикетується, разом з ковшем, в який буде випускатися супутній сплав, до температури 900…1000^{o}C, що забезпечить більш тривале рафінування та скорочення часу утворення рідкої шлакової фази, активної по відношенню до кремнію та фосфору;

- у разі наявності установки піч-ківш для зовнішнього підігріву розплаву та продувки ванни аргоном схема процесу дефосфорації може включати проведення наступних операцій: присадка 100% попередньо брикетованої ШУС, на дно ковша, транспортування ковша на установку піч-ківш, де буде підтримуватися по ходу рафінування оптимальна температура. Це дозволить збільшити час рафінування, а відповідно и більшу повноту протікання процесу рафінування. При реалізації третьої схеми обробки ефективність дефосфорації сплаву буде забезпечуватись за рахунок інтенсифікації тепло - та масообмінних процесів між компонентами металу та шлаку шляхом продувки ванни аргоном.

Для умов виробництва малофосфористого шлаку з одержанням високофосфористого супутнього сплаву найбільш прийнятною являється друга схема обробки з попереднім підігрівом ковшу з регламентованою кількістю суміші у вигляді брикетів, що забезпечить незначні загальні витрати та достатньо високу ступінь видалення фосфору.

4.4 Безвідходна окислювальна дефосфорація високо фосфористих марганцевих сплавів за участю охолоджувачів плавки

4.4.1 Термодинамічне обґрунтування зниження вмісту фосфору у відновлювальних та окислювальних умовах

Відомі ряд технологічних рішень [40], які можуть бути використані при дефосфорації сплавів на основі марганцю і хрому. Перехід фосфору зі сплаву в шлак при рафінуванні забезпечується за рахунок створення

відновлювальних або слабоокислювальних умов з використанням різних реагентів для здійснення рафінування в широкому діапазоні температур (500…1600°С). Здійснення одностадійного процесу реалізується за схемою з одночасним протіканням процесів переводу в шлак кремнію і фосфору по реакціям окислювального і обмінного типу і дозволяє істотно збільшити вихід товарного феромарганцю (ФМн70). За цим способом утворюється високо фосфористий шлак, який згідно з даними експериментальної плавки містить близько 3,5% фосфору. Крім того, в одному з варіантів проведення рафінування за цим способом не потрібно використання додаткових зовнішніх джерел теплової енергії.

У дослідженні [38] встановлено, що дефосфорація марганцевих сплавів в відновлювальних умовах більш інтенсивно проходить при підвищених температурах процесу, а в окислювальних − при значно нижчих температурах. При цьому доцільно проводити рафінування сплаву, в умовах наближених до умов поточного виробництва малофосфористого марганцевого шлаку, при якому температура попутного сплаву становить 1320…1350°С.

Згідно з даними, отриманими від НЗФ, високо фосфористий сплав має наступний хімічний склад,%: Mn − 64,6; Si − 0,75; C − 5,8; P − 1,37; Fe − решта, який дещо відрізняється від складів, наведених в [42, 43]. Вихід супутнього сплаву при виплавці 1 т шлаку становить біля 96 кг. При цьому, на що вказується в роботі, втрачається до 50 кг марганцю на кожну тону мало фосфористого шлаку, що приводить до накопичування марганцевого відходу з високим вмістом фосфору, який має обмежене застосування. У складі супутнього фосфористого сплаву є високий вміст вуглецю та кремнію, що свідчить про досить високий відновлювальний потенціал сплаву та можливість його використання при обґрунтуванні умов окислювального рафінування з урахуванням різної хімічної спорідненості елементів сплаву (Mn, P, Si, C, Fe) до кисню. При цьому кінцевою метою може бути не тільки отримання товарного феромарганцю і шлаку з підвищеним вмістом фосфору

[40], але й створення безвідходної технології з отриманням двох продуктів різного функціонального призначення − шлаку і металу.

Підвищення показників процесу може бути досягнуто за рахунок проведення окислювального рафінування сплаву шляхом його продувки газоподібним окислювачем. Вибір параметрів окислювального рафінування сплаву, які будуть визначати особливості, механізм і хід дефосфорації, залежить не тільки від початкового складу сплаву і шлакоутворюючих, але і від нових властивостей, які система набуває під впливом на неї факторів зовнішньої дії.

Для умов окислювального рафінування марганцевого сплаву в якості одного з факторів, що визначає його фізико-хімічні властивості і хід окислення домішок сплаву, доцільно використовувати хімічну спорідненість елементів розплаву до кисню. Оскільки марганець характеризується хімічною спорідненістю до кисню, більшою ніж у заліза [44, 45], провести ефективне видалення фосфору в шлак без значних втрат марганцю шляхом окислювального рафінування практично не можливо.

Фосфор, який міститься в марганцевій руді (концентратах) у вигляді аніону PO_4^{3-}, адсорбується гідроксидами и оксидами марганцю, а також представлений фосфатами кальцію [49-53]. В процесі виплавки марганцевих феросплавів фосфор практично повністю відновлюється не тільки вуглецем, але також кремнієм та марганцем та переходить в марганцеві феросплави [50-54]. В системі Mn–P існують наступні фосфіди марганцю [54, 21]: Mn_3P, Mn_2P, Mn_3P_2, MnP. Як показано в роботі [21] більш сильна взаємодія існує між атомами Mn і P, ніж між атомами Fe і P. Термохімічні розрахунки основних реакцій, які можуть здійснюватись в умовах окислювального рафінування марганцевого сплаву з підвищеним вмістом фосфору, виконали з застосуванням пакету FactSage, що складається з низки модулів інформації, бази даних, обчислень та маніпуляцій, які дозволяють отримувати доступ та маніпулювати чистими речовинами та базами даних розчинів [55].

Таблиця 4.10. Змінення величин термодинамічних параметрів основних реакцій при окислювальному рафінуванні марганцевого сплаву з підвищеним вмістом фосфору

№	Реакція	Термодинамічні параметри при 1500° С		
		ΔH, кДж/моль	ΔS, Дж/моль·К	ΔG, кДж/моль
1	$2Mn_3P + 5{,}5O_2(g) = 6MnO + P_2O_5$	-3367.019	-748.907	-2039.094
2	$2MnP + 3{,}5O_2(g) = 2MnO + P_2O_5$	-1957.288	-511.493	-1050.334
3	$2Mn_2P + 4{,}5O_2(g) = 4MnO + P_2O_5$	-2585.445	-650.295	-1432.374
4	$5Mn + P_2O_5 = 5MnO + 2P$	-595.446	-36.214	-531.234
5	$2Fe + O_2(g) = 2FeO$	-476.438	-99.367	-300.246
6	$Si + FeO = Fe + SiO_2$	-470.537	-98.685	-295.554
7	$MnO + C = Mn + CO(g)$	288.379	172.248	-17.042
8	$Mn_2P = 2Mn + P$, 4500°С	209.509	45.040	-5.476
9	$Mn_3P = 3Mn + P$, 2500°С	274.350	101.357	-6.727
10	$MnP = Mn + P$, 3800°С	170.308	43.343	-6.234

Відповідно до даних, представлених в таблиці 4.10, фосфіди марганцю мають високу міцність та їх дисоціація можлива при доволі високій температурі: реакція (8) − ~ 4500°С; (9) − ~ 2500°С; (10) − ~3800°С.

Аналіз термодинамічних умов свідчить, що сутність і механізм фізико-хімічних перетворень при окислювальному рафінуванні високо фосфористого марганцю, може бути наступним. Висока термодинамічна міцність фосфідів Mn_2P, Mn_3P і MnP передбачає здійснення насамперед реакцій (1)-(3) з утворенням MnO і P_2O_5. Одночасно з даними реакціями отримує розвиток реакція окислення марганцю сплаву при взаємодії з P_2O_5 та утворенням шлаку на основі оксидів марганцю, і фосфору, який розчиняється в залізі, створюючи металеву фазу. У цьому випадку фізико-хімічна модель окислювального рафінування марганцевого сплаву з підвищеним вмістом фосфору буде визначатись наступними факторами термодинаміки та реальної кінетики:

- одночасне здійснення реакцій, не заборонених термодинамікою з швидкістю, які визначаються хімічною спорідненістю елементів до кисню та їх взаємним впливом;

- екзотермічним характером оксислювально-відновлювальних реакцій (окрім реакції окислення вуглецю оксидом заліза), прихід теплової енергії від яких приводить до значного підвищення рівня температур шлаку і металу, що вимагає створення охолоджуючої дії шляхом присадки охолоджувачів плавок;

- високою хімічною активністю марганцю до кисню, що створює умови для інтенсивного окислення марганцю, та «захищає» від окислення фосфор та залізо з формуванням металевої фази;

- формування шлакової фази на основі оксиду марганцю та матеріалів-охолоджувачів, кількісне співвідношення яких забезпечує в процесі окислювального рафінування необхідну температуру плавлення шлакової фази, її рідкоплинність і, відповідно, досягнення високих швидкостей рафінування.

Таким чином, в якості основних положень, які можуть бути використані при обґрунтуванні схеми і встановленні раціональних параметрів окислювального рафінування сплаву, були прийняті: більш висока в порівнянні з фосфором хімічна спорідненість марганцю до кисню ($\Delta G_{Mn} < \Delta G_P$); екзотермічний характер реакцій окислення марганцю, кремнію, заліза і вуглецю киснем; необхідність охолодження плавки по ходу окисного рафінування сплаву [52]; виключення зі складу охолоджувачів плавки вапна [56]; наближення середньої температури процесу до вихідної температури високо фосфористого сплаву поточного виробництва [57].

При роботі з марганцевою сировиною реалізуються кілька технологій з отриманням як мінімум двох видів матеріалів і відповідно двох видів відходів [55]. Ці особливості визначаються тим, що фосфор відомих фосфідів марганцю, що мають досить високу міцність, переходить в значній частині з

рудної сировини в сплав і при створенні необхідних умов може асимілюватися шлаком або залишатися в сплаві [53].

З фізико-хімічної точки зору реалізація дефосфорації високо фосфористого марганцевого сплаву з отриманням додаткової кількості товарного феромарганцю за способом, який аналогічний дефосфорації сталі (феритний спосіб) з використанням основного шлаку, практично неможливий, оскільки марганець має більшу спорідненість до кисню ніж залізо [44].

При виплавці сталі дефосфорація відбувається за участю шлакової фази, що містить (FeO) в якості окислювача, по відповідній реакції:

$$2[P]+5(FeO)+4(CaO)=(4CaO\cdot P_2O_5)+5[Fe]. \quad (4.14)$$

В умовах виробництва феромарганцю таким окислювачем може виступати (MnO) по реакції:

$$2[P]+5(MnO)+4(CaO)=(4CaO\cdot P_2O_5)+5[Mn]. \quad (4.15)$$

Розрахунки показали, що дана реакція в прямому напрямку не відбувається, оскільки марганець має більшу спорідненість до кисню, ніж фосфор. Марганець виступає як відновлювач фосфорного ангідриду, навіть, якщо фосфорний ангідрид пов'язаний з оксидом кальцію:

$$(4CaO\cdot P_2O_5)+5[Mn]=2[P]+5(MnO)+4(CaO). \quad (4.16)$$

Однак в умовах рафінування сплаву з високим вмістом фосфору реакція окислення фосфору закисом заліза, яка інтенсивно протікає при виплавці сталі, не приведе до суттєвого зменшення вмісту фосфору в сплаві, оскільки при рафінуванні феромарганцю одночасно з цією реакцією з більшою вірогідністю буде відбуватися відновлення фосфорного ангідриду марганцем сплаву за реакцією (4.16). В результаті одночасного протікання реакцій (4.14) і (4.16) закис заліза буде окислювати марганець з переходом його в шлакову фазу.

4.4.2 Окислювальне рафінування попутного високо фосфористого марганцевого сплаву в умовах повітряного дуття

Таким чином, в умовах виплавки феромарганцю окислювальне рафінування феромарганцю від фосфору термодинамічно є практично неможливим. Основна ідея, що визначає в своєму розвитку кінцеві результати рафінування, полягає в створенні умов для переважаючого окислення марганцю, окислення певної частини вуглецю і кремнію з утворенням мало фосфористого шлаку на основі оксидів марганцю і металу на основі заліза і фосфору. Для обґрунтування раціональних фізико-хімічних умов здійснення окислювального рафінування попутного марганцевого сплаву, проведено термодинамічні розрахунки прогнозу поведінки елементів в умовах окислювального рафінування сплаву.

При розрахунку величин змінення енергії Гіббса для реакцій, що мають місце при окислювальному рафінуванні попутного марганцевого сплаву, з метою наближення до реальних умов, були враховані величини змінення ΔG розчинення в залізі C, Si, Mn і P за виразами, наведеними в [59]. Результати розрахунків приведені на рис. 4.7.

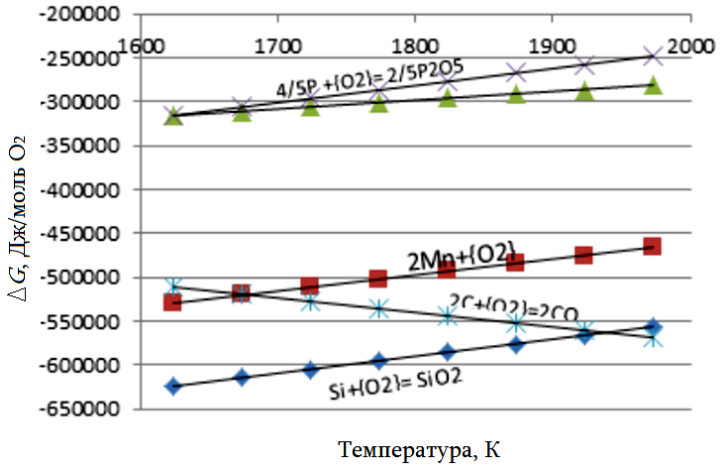


Рисунок 4.7. Вплив температури на змінення енергії Гиббса для реакцій окислення киснем чистих елементів

Приведені значення змінення енергії Гіббса досліджуваних реакцій від температури підтверджує можливість створення необхідних умов, які в процесі окислювального рафінування попутного марганцевого сплаву з високим вмістом фосфору, забезпечать істотну мінімізацію окислення фосфору сплаву і його перехід в шлакову фазу. В цьому випадку фосфор від окислення будуть «захищати» кремній, марганець, залізо та вуглець металевого сплаву.

Одним з найбільш важливих параметрів окислювального рафінування попутного металу є температура процесу. З урахуванням того, що температура попутного металу за чинною технологією виплавки малофосфористого шлаку становить близько 1350°С, в якості найбільш раціонального температурного інтервалу випуску продуктів рафінування попередньо був прийнятий інтервал 1400…1600°С з можливістю наближення температури на випуску до температури вихідного попутного металу. Прийнятий температурний інтервал обґрунтований тим, що при використанні в якості окислювача тільки повітряного дуття, без додаткового охолодження плавки, кінцева температура може досягати 2000°С, що потребують використання твердих охолоджувачів плавки. Іншим, не менш важливим параметром окисного рафінування попутного металу, є кількість і вид окислювача.

Для забезпечення максимального ступеня окислення марганцю і мінімального фосфору доцільно використовувати поєднання двох видів окислювачів − газоподібного і твердого. В якості основного окислювача, необхідного для інтенсифікації процесу, обране повітря. Його використання при рафінуванні попутного металу обґрунтовано можливістю отримання двох позитивних ефектів синергії: окислення елементів (Mn, Si і C) киснем повітря і охолодження плавки азотом повітря. У разі значного підвищення температури металу і шлаку на випуску її зниження може бути досягнуто шляхом присадки матеріалів, які є ефективними охолоджувачами, наприклад прокатної окалини.

Згідно з даними [60] охолоджуючий ефект окалини приблизно в 4 рази вищий, ніж металобрухту. Таким чином, при використанні прокатної окалини в процесі окислювального рафінування попутного металу може бути реалізовано ще два позитивних ефекта: охолодження плавки і додаткове окислення домішок сплаву. Сумарний охолоджуючий ефект для варіанта реалізації процесу при 1500°С визначається різницею між приходом теплоти від реакцій окислення кремнію (~17000 кДж/кг кремнію), марганцю (~3000 кДж/кг марганцю), заліза (~4250 кДж/кг заліза) і витратами на нагрів охолоджувачів плавки до заданої температури (окалини, SiO_2, MgO та ін.), дисоціацію оксидів заліза, які входять до складу окалини: Q_{Fe2O3} = 5,134 кДж/кг та Q_{FeO} = 3,744 кДж/кг, реалізацію ендотермічної реакції окислення вуглецю сплаву оксидом заліза до CO (~9500 кДж/кг вуглецю).

Згідно з розрахунками питома витрата теплоти при використанні окалини становить близько 4200 кДж/кг окалини. Втрати теплоти в агрегаті конвертерного типу складають в розрахунках 3,5% від загального приходу теплової енергії. Також були враховані втрати теплоти з газами, що відходять, які утворюються при окислювальному рафінуванні марганцевого сплаву повітряним дуттям (N_2 і CO).

Для встановлення можливого впливу витрати кисню (O_2 повітряного дуття та кисень оксидів заліза ($FeO+Fe_2O_3$) і температури процесу на показники окислювального рафінування марганцевого сплаву (склади металу і шлаку) отримані дані, які встановлюють зв'язок між витратою кисню і складами шлакової і металевої фази для умов ведення окислювального рафінування сплаву при різних температурах 1400…1900°С. На рис. 4.8 – 4.11 наведені залежності зміни складу шлаку і металу при 1400 і 1500°С для умов окислювального рафінування сплаву з використанням повітряного дуття. Аналіз, наведених на рис. 4.8-4.11 залежностей складів металевої і шлакової фаз від витрати кисню і температури процесу, дозволяє припустити, що при використанні на весь процес рафінування високо фосфористого металу ~ 13 $м^3$ кисню забезпечується досягнення поставлених

завдань − отримання марганцевого низько фосфористого шлаку і металевої фази на основі заліза і фосфору.

При використанні в якості окислювача тільки повітряного дуття витрата повітря, яка забезпечить надходження в ванну 13 м3 кисню становить близько 61,9 м3 (кисню − 13 м3 та азоту − 48,9 м3). Зниження витрати кисню нижче 13 м3 на 100 кг сплаву призводить до зменшення вмісту в шлаковій фазі (MnO), підвищення витрати повітря вище 13 м3 в досліджуваному інтервалі температур (1400…1900°С) − до зниження вмісту в шлаку (MnO) за рахунок підвищення в ньому вмісту (FeO). Інтенсивність утворення (FeO) буде посилюватися з пониженням вмісту в металі вуглецю, кремнію і марганцю. У той же час, зниження температури на 100°С призводить до зменшення повноти переходу марганцю в шлак приблизно на 0,8%.

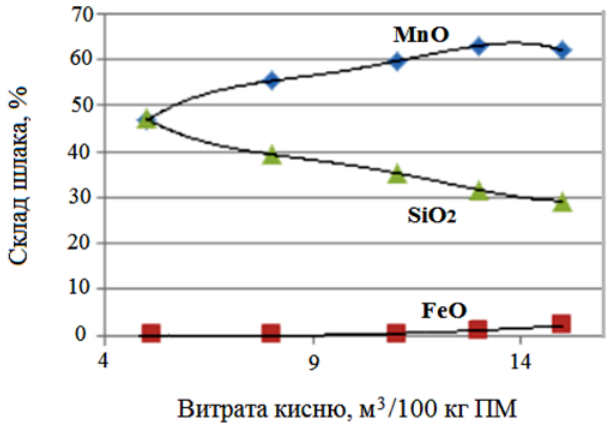


Рисунок 4.8. Склад шлакової фази при зміненні витрати кисню при рафінуванні супутнього марганцевого металу − 1400°С

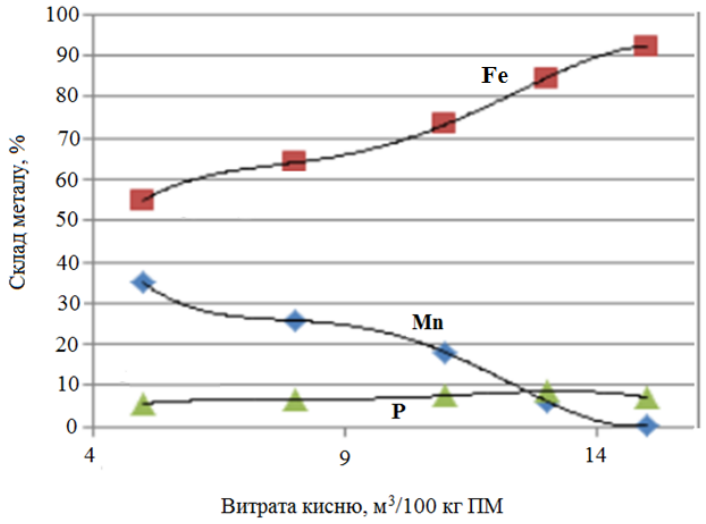


Рисунок 4.9. Вплив витрати кисню на склад металевої фази при рафінуванні супутнього марганцевого металу − 1400°С

Підвищення температури процесу на 100°С збільшує вміст фосфору в шлаку на 0,7% при збільшення в ньому вмісту FeO ~ на 0,9%. Використання повітряного дуття при проведенні окислювального рафінування високо фосфористого марганцевого сплаву на малофосфористий марганцевий шлак, на що вказують результати розрахунків, призводить до суттєвого підвищення температури металу і шлаку до ~ 2000°С за рахунок екзотермічних реакцій окислення домішок сплаву − марганцю, вуглецю, кремнію і заліза (крім ендотермічної реакції окислення вуглецю оксидом заліза).

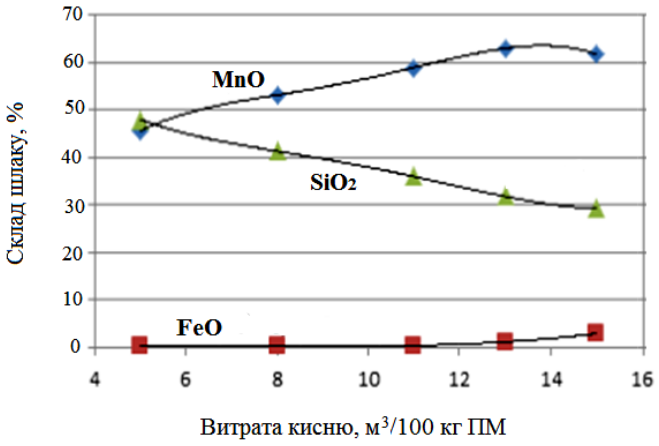


Рисунок 4.10. Вплив витрати кисню на змінення складу шлакової фази при окислювальному рафінуванні супутнього марганцевого металу − 1500°С

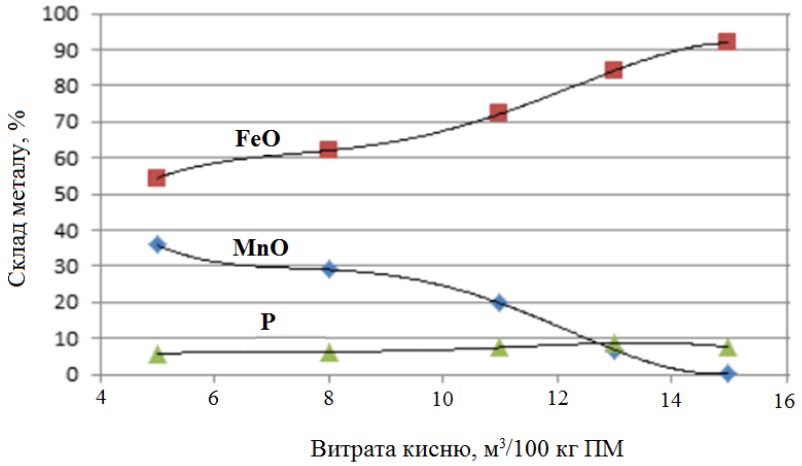


Рисунок 4.11. Вплив витрати кисню на змінення складу металевої фази при окислювальному рафінуванні супутнього марганцевого металу − 1500°С

З метою обґрунтування виду і кількості присадок − охолоджувачів для компенсації надлишку теплоти проведена оцінка теплової сторони процесу окислювального рафінування високо фосфористого металу. У розрахунках з метою зменшення приходу теплоти від реакцій окислення домішок сплаву киснем повітряного дуття і зниження витрати охолоджувачів плавки змінювали співвідношення окислювачів при дотриманні сталості загальної витрати кисню на рівні 13 $м^3$/100 кг сплаву. Так, витрату окалини збільшували за наступним алгоритмом: 17 кг (FeO – 10,12 кг; Fe_2O_3 – 6,61 кг) →20 кг (FeO – 11,9 кг; Fe_2O_3 – 7,78 кг) → 25 кг (FeO – 14,88 кг; Fe_2O_3 – 9,73 кг) → 30 (FeO – 17,85 кг; Fe_2O_3 – 11,67 кг) при відповідному зниженні витрати повітряного дуття в $м^3$: 47,8 (10,04 $м^3O_2$) → 45,3 (9,52 $м^3O_2$) → 41,17 (8,65 $м^3O_2$)→ 37,0 (7,77 $м^3O_2$).

Вибір охолоджувачів плавки обґрунтовується наступними факторами: ефективним охолодженням при мінімізації кількості охолоджувачів, їх доступністю; забезпеченням умов, що виключають розвиток реакції переводу фосфору в шлакову фазу; забезпеченням заданого складу малофосфористого шлаку за вмістом (MnO). Присутність у шлаковій фазі вапна або вапняку значно підвищує вірогідність розвитку процесу переходу фосфору в шлак. При оцінці теплової сторони процесу в якості основних охолоджувачів

плавки обрані магнезит (MgO) і кремнезем (SiO_2), витрата яких на 100 кг сплаву залишалась постійною − 4 кг MgO та 30 кг SiO_2. Їх вибір обумовлений необхідністю створення шлакової фази системи MnO-SiO_2-MgO-FeO, температура плавлення якої повинна бути менше початкової температури рафінування попутного металу (<1350°С) або близькою до неї.

На підставі аналізу попередніх розрахунків теплових балансів, за якими також розраховувалося можливе підвищення температури процесу, проводили коригування плавки шляхом зміни співвідношень витрат повітряного дуття, прокатної окалини і охолоджувачів. Для створення охолоджуючого ефекту, необхідного для компенсації надлишку теплоти (ΔQ) при використанні двох видів окислювачів (повітря і прокатної окалини), в якості додаткового охолоджувача може бути використаний металевий лом (сталева січка з вмістом вуглецю 0,015%), кількість якої розраховується за такими виразами:

$$\Delta Q = M_{охл} \cdot Cp_{охл} \cdot (T_{кін} - T_{поч}), \qquad (4.17)$$

$$M_{охл} = \Delta Q / Cp_{охл} \cdot (T_{кін} - T_{поч}), \qquad (4.10)$$

де $Cp_{охл}$ – питома теплоємність охолоджувача (Cp_{Fe} = 60 кДж/кг·град).

Для розрахунку кінцевої температури металу та шлаку після проведення окислювального рафінування високо фосфористого металу використовували балансове рівняння:

$$0{,}965Q = (M_{ме}Cp_{,ме} + M_{шл}Cp_{,шл})(T_{кін}-T_{поч}) +$$
$$V_{N2}(1{,}5777T_{кін} - 190{,}5) + V_{CO}(1{,}6009T_{кін} - 191{,}73);$$
$$T_{кін} = (0{,}965Q + T_{поч}(M_{ме}Cp_{,ме} + M_{шл}Cp_{,шл}) +$$
$$190{,}5V_{N2} + 191{,}73V_{CO}) / (M_{ме}Cp_{,ме} + M_{шл}Cp_{,шл}$$
$$+1{,}5777V_{N2} + 191{,}78V_{CO}). \qquad (4.19)$$

Результати теплової оцінки процесу окислювального рафінування високофосфористого металу наведені у вигляді графічних залежностей на рис. 4.12 і 4.13. Так, на рис. 4.12 показано, як впливає зміна витрати повітряного дуття (без твердого окислювача) на загальний прихід теплової енергії і на кількість охолоджувача (Fe), що присаджується, необхідного для компенсації надлишку теплоти від реакцій окислення домішок сплаву.

Згідно з даними, наведеними на рис. 4.13, при витраті повітряного дуття 61,9 м^3 (O_2 − 13 м^3 і N_2 − 48,9 м^3), для компенсації загального приходу теплоти необхідно присадити близько 114 кг охолоджувача. Збільшення частки твердого окислювача (окалини) при збереженні загальної витрати кисню ~ 13 м^3 призводить до зменшення витрати повітряного дуття і зниження витрати охолоджувача для компенсації загального приходу теплоти. Так, для варіанту з присадкою на 100 кг сплаву 17 кг окалини при подачі 47,8 м^3 повітря для компенсації загального приходу теплоти необхідно присадити близько 80,7 кг охолоджувача (Fe).

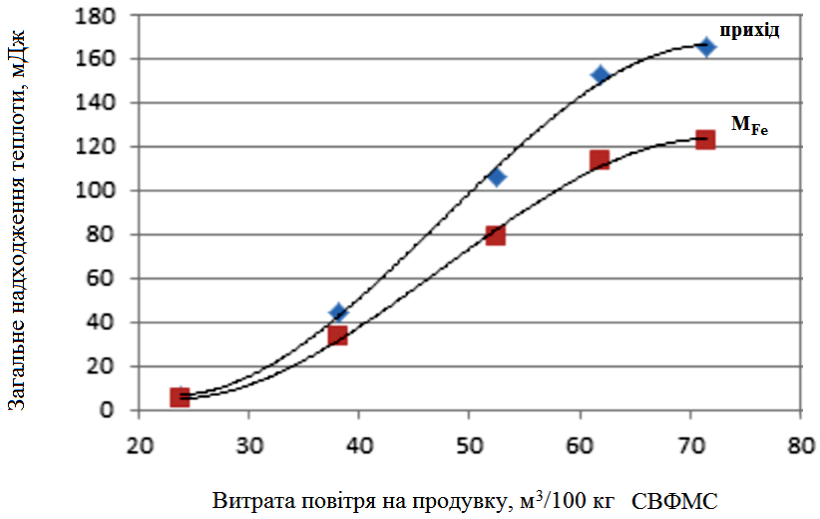


Рисунок 4.12. Вплив витрати повітряного дуття на загальний прихід теплоти і кількість охолоджувача (Fe). Продувка сплаву повітрям без використання окалини з присадкою шлакоутворюючих (SiO_2 – 30 кг та MgO – 4 кг)

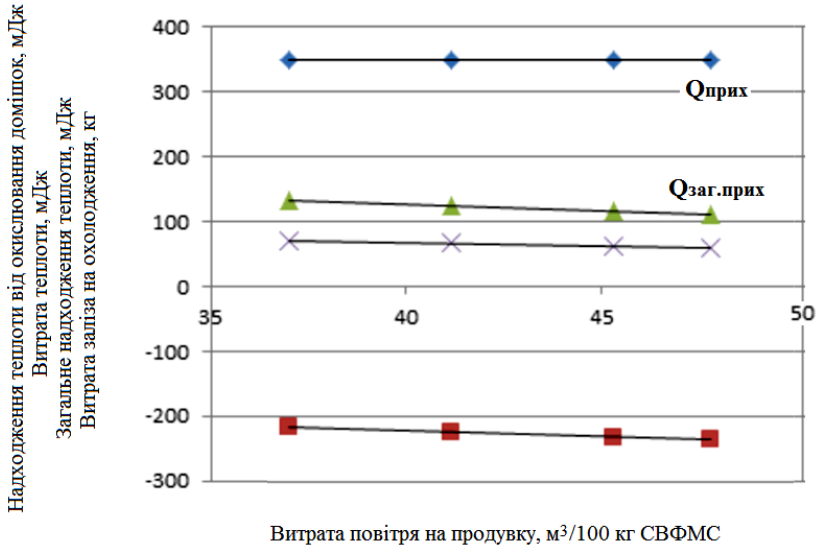


Рисунок 4.13. Вплив витрати повітряного дуття на узагальнені дані розрахунку показників теплової сторони процесу окислювального рафінування марганцевого сплаву

Аналіз результатів оцінки теплової сторони окислювального рафінування високо фосфористого супутнього металу дозволяє стверджувати, що збільшення витрат повітряного дуття знижує витрату твердого окислювача і істотно збільшує витрату охолоджувачів плавки.

На рис. 4.13 наведені узагальнені дані розрахунку показників теплової сторони процесу окислювального рафінування марганцевого сплаву, які показують вплив витрати повітряного дуття на прихід теплоти від окислення домішок сплаву (Mn, Si, Fe, P і C), витрата теплоти на нагрів охолоджувачів і шлакоутворюючих, дисоціацію оксидів заліза, що містяться в прокатній окалині, втрати теплоти в агрегаті і з винесеними газами, що відходять і на кількість охолоджувача (Q_{Fe}), необхідного для компенсації загального приходу теплоти.

Встановлено, що в інтервалі зміни температури від 1300 до 1900°C при витраті кисню 13 м^3 і застосуванні в якості охолоджувачів 4 кг MgO та 30 кг SiO_2 вміст MnO в шлаку практично не змінюється і становить (%): при 1300°C − 63,2; при 1900°C ~ 61,9. Зміна вмісту інших компонентів і

елементів шлакової і металевої фаз при 1300 і 1900°С відповідно становить: SiO_2 − 31,7 і 32,0; (P) − 0,117 і 0,00225; аналогічні дані одержані по складу металевої фази: Mn − (4,05÷6,77; 4,31÷6,15); P − (5,92÷6,77; 6,15÷7,16); C − (0,273÷0,331; 0,00579÷0,00677; Fe − (88,0÷89,7; 88,7÷89,5).

На підставі аналізу отриманих даних значного впливу температури на склади шлакової і металевої фази при постійній витраті кисню не виявлено. Необхідна температура випуску розплавів шлаку та металу визначається температурою плавлення малофосфористого марганцевого шлаку, яка становить близько 1400°С, що значно вище температури плавлення залишків металевої фази на основі заліза, яка містіть 4-6% фосфору.

Можна очікувати, що найбільш раціональною температурою процесу окислювального рафінування, при якій будуть вирішені поставлені завдання отримання малофосфористого марганцевого шлаку і металу на основі заліза і фосфору є температура 1500°С. Проведення процесу окислювального рафінування марганцевого сплаву при цій температурі дозволить також мінімізувати і витрати твердого окислювача і охолоджувачів плавки. Згідно термодинамічного прогнозу проведення процесу при цій температурі забезпечує отримання малофосфористого шлаку наступного складу (% мас.): MnO – 61,8; FeO – 0,95; SiO_2 – 31,79 та (P) – 0,033, а також металу: C – 0,27; Si – 3,08·10-5; P – 7,49; Mn – 6,84 та Fe – 84,19. Зниження температури на випуску з наближенням її до вихідної температурі сплаву (~ 1350°С) після проведення окислювального рафінування може бути досягнуто за рахунок використання в якості додаткового охолоджувача присадок малофосфористого шлаку (некондиції).

Таким чином, результати термодинамічного прогнозу поведінки елементів супутнього сплаву в окислювальних умовах і оцінки теплової сторони процесу підтверджують можливість створення безвідходної технологічної схеми проведення рафінування супутнього високо фосфористого марганцевого сплаву.

4.4.3 Застосування супутнього високофосфористого металу для виробництва малофосфористого шлаку

На основі аналізу літературних джерел з рафінування марганцевих сплавів можна зробити висновок про практичну відсутність технологій окислювального рафінування, які можуть бути адаптовані до умов промислового виробництва.

Завданням технологічного характеру при розробці способу окислювального рафінування високо фосфористого марганцевого сплаву є збільшення ступеню наскрізного вилучення марганцю з вихідної марганцевої сировини за рахунок отримання додаткової кількості малофосфористого марганцевого шлаку. Зниження температури металу та шлаку, яка може значно підвищитися за рахунок теплоти екзотермічних реакцій, досягається присадкою по ходу процесу охолоджувачів-окислювачів та охолоджувачів-флюсів.

Встановлено, що в способі виробництва малофосфористого марганцевого шлаку з супутнього металу продувку його розплаву з температурою 1300 ÷ 1350°С доцільно проводити з використанням повітря. В якості охолоджувача використовувати азот повітряного дуття, а в якості охолоджувача-окислювача – залізну окалину. В якості охолоджувача-флюсу – брикетовану суміш, що складається з двох компонентів із розрахунку на 100 кг супутнього марганцевого розплаву: SiO_2 – 28-32 кг, MgO – 3-5 кг; в якості охолоджувача-окислювача − 17-20 кг окалини на 100 кг супутнього марганцевого розплаву. При цьому окислювання домішок сплаву забезпечуються киснем повітря та окалини при загальній витраті кисню в $м^3$ на 100 кг супутнього марганцевого розплаву відповідно 9,0÷11,0 та 2,0÷4,0.

Експериментальну оцінку ефективності рафінування попутного марганцевого сплаву в окислювальних умовах, з використанням охолоджувачів плавки, проводили на високотемпературній моделі 30 кг агрегату конвертерного типу з магнезитовою футеровкою. В якості об’єкту

рафінування використано супутній марганцевий метал, який отримано в умовах НФЗ при виробництві малофосфористого марганцевого шлаку в кількості 30 кг наступного складу (% мас.): Mn − 50,0; Fe – 42,0; C – 3,5; Si – 0,2; P − 4,3.

В якості газоподібного окислювача використовували повітря, яке від компресора вводилось в рідкий сплав через верхню продувну двосоплову фурму, яка охолоджувалась проточною водою. Питома витрата повітря на одне сопло складала 0,55 $м^3$/хв. Внутрішні діаметри сопел продувної фурми дорівнювали 3,8 мм. Температура супутнього металу, який розплавляли в індукційній печі ЛПЗ67 складала 1320°С. Футерування плавильного агрегату перед випуском в нього дослідного супутнього металу розігрівалось до ~1200°С. Розташування фурми над рівнем спокійного металу складало 76 мм (20 калібрів). Час продування − 13 хвилин. Загальний час процесу окислювального рафінування супутнього марганцевого металу з триразовою присадкою флюсу та окалини (3 по·0,5 хв.) становив ~ 14,5 хв. Загальна кількість окалини складала 5,1 кг.

Алгоритм введення присадок: перша − 1,5 кг окалини, 2,65 кг кварциту, 0,35 кг магнезиту; друга − 2,1 кг окалини, 3,7 кг кварциту, 0,49 кг магнезиту; третя − 1,5 кг окалини, 2,65 кг кварциту, 0,35 кг магнезиту. Присадку флюсів та окалини здійснювали з використанням брикетів на їх основі (діаметр – 3,2 см; товщина − 3,5 см). Замір температури металевого розплаву здійснювався з використанням термопари ВР5/20, що занурюється в розплав: перший замір − після випуску супутнього металу в лабораторний агрегат, наступні − перед введенням флюсу та окалини, останній замір температури проводився через 0,5 хвилини після закінчення продувки.

Введення присадок на поверхню рідкої ванни здійснювалось з припиненням продування металевої ванни повітрям на 0,5 хв. Перша порція присаджувалась на поверхню металевої ванни після продування на протязі 2 хвилин; друга – після продування на протязі 4 хвилин; третя − після продування на протязі ще 4 хвилин. Після присадки останньої частки

присадок продувка здійснювалась на протязі 3 хвилин, що необхідно для підтримки шлаку в рідкоплинному стані, реалізації заключного періоду окислювання марганцю киснем повітря та окалини, підвищення температури шлаку та залишків металу до температури випуску (~1550÷1600°С) та усереднення металевої та шлакової фаз за хімічним складом і температурою. По закінченню процесу відбирались проби шлаку та металу, в яких визначали хімічний склад.

Температура металу перед введенням на поверхню розплаву першої порції окалини та флюсів становила ~1425°С; перед введенням на поверхню розплаву другої порції ~1495°С; третьої ~1550°С. Температура по закінченню процесу окислювального рафінування перед випуском шлаку та металу становила ~1595°С.

В результаті реалізації способу рафінування 30 кг супутнього металу (відходу виробництва малофосфористого шлаку) в лабораторних умовах з застосуванням високотемпературної моделі конвертерного типу отримано малофосфористого шлаку в кількості 25,6 кг (плавка №1) та металу, близького за складом до ферофосфору в кількості 17,4 кг. При використанні додаткового охолодження плавки присадкою 5 кг малофосфористого марганцевого шлаку отримано 30,4 кг шлаку. Отримані результати свідчать про доцільність використання в промислових умовах рафінування високо фосфористого марганцевого сплаву в окислювальних умовах з використанням в якості окислювачів повітря та прокатної окалини, в якості охолоджувачів – кварциту та магнезиту, при необхідності сталевого лому.

Діапазони витрат повітря, окалини та присадок флюсів, які присаджуються по ходу продувки в указаних межах, в цілому визначаються фізико-хімічними закономірностями утворення шлакової фази на основі оксидів марганцю, кремнезему, магнезиту та інш. Для обґрунтування раціональної кількості охолоджувачів (магнезиту, кварциту, металевого лому), окрім аналізу фізико-хімічних особливостей процесу, проаналізовано

його теплову сторону, що дало можливість досягати зниження температури металу та шлаку до оптимального значення.

На основі аналізу особливостей теплового балансу процесу визначена найбільш раціональна витрата окислювачів, яка повинна становити 11…15 $м^3$/100 кг супутнього металу. Найбільш раціональним та доцільним, враховуючи час рафінування супутнього металу, є алгоритм процесу з присадкою вказаних матеріалів 2-3 порціями. Таким чином, найбільш раціональним інтервалом витрати загального кисню є 11-15 $м^3$/100 кг супутнього металу. При цьому забезпечується максимально високий перехід марганцю з металевої до шлакової фази з достатньо низьким вмістом в ній фосфору та оксидів заліза при максимальному використанні окислювального потенціалу кисню повітря, що витрачається для продувки металевої ванни, та кисню окалини.

Термодинамічними розрахунками встановлено, що при загальній витраті кисню 13 $м^3$ зниження температури металу і шлаку до температури їх випуску (~1600^oC) досягається за рахунок присадки 17 кг окалини, 4 кг MgO, та 30 кг SiO_2 з урахуванням охолоджувального ефекту 37,77 $м^3$ азоту при відповідній витраті повітря 47,6 $м^3$. Доцільно використовувати як верхню та і інші способи продувки (донну та комбіновану).

Таким чином при реалізації приведеного вище алгоритму режимів дуття та шлакоутворення можна забезпечити отримання малофосфористого шлаку та залишків металу, близького за вмістом до ферофосфору. В подальшому одержаний малофосфористий марганцевий шлак може бути використано для виробництва металевого марганцю, переробного силікомарганцю або низьковуглецевого феромарганцю, а ферофосфор – для легування автоматних сталей, для виробництва антифрикційних чавунів, для підвищення рідкоплинності чавунів.

ВИСНОВКИ

1. Недоліки розглянутих вище способів дефосфорації марганцевих сплавів, які мають комплексний характер, не дозволяють ефективно використовувати ці способи у промислових умовах виробництва якісних марганцевих феросплавів.

2. На підставі вивчення фізико-хімічних особливостей відомих способів і механізму дефосфорації марганцевих сплавів і аналізу умов досягнення високих ступенів переводу фосфору в шлакову фазу обґрунтована теоретично і експериментально підтверджена доцільність проведення процесу дефосфорації сплаву в одну стадію з використанням брикетованої суміші, яка включає залізну окалину, вапно, боксит та ортосилікат натрію при їх наступному співвідношенню, мас.%: залізна окалина - 52,0…57,4; вапно - 6,2…8,6; боксит - 4,5…6,2; ортосилікат натрію - 30,5…30,4. Досягнута ступінь дефосфорації супутнього марганцевого сплаву становить біля 70%, вміст марганцю в сплаві - 64,6%. Реалізація дефосфорації за розробленим способом дозволила підвищити коефіцієнт наскрізного вилучення марганцю з вихідної сировини. Виключення зі складу матеріалів для дефосфорації фтористих з'єднань підвищує екологічну чистоту процесу рафінування.

3. Фізико-хімічна сутність пропонованої схеми рафінування високо фосфористого марганцевого сплаву полягає в створенні умов для окислення здебільшого марганцю, вуглецю і кремнію сплаву. Термодинамічний прогноз перебігу реакцій в заданих умовах окислювального рафінування супутнього металу підтверджує можливість отримання двох продуктів: малофосфористого марганцевого шлаку і розплаву на основі заліза і фосфору.

4. Рафінування сплаву при температурі 1500°С може забезпечити отримання малофосфористого шлаку наступного складу (% мас.): MnO − 61,8; FeO − 0,95; SiO_2 − 31,79 та (P) − 0,033, а також металу: C − 0,27; Si −

3,08; P − 7,49; Mn − 6,84 та Fe − 84,19. На підставі вивчення термодинамічних залежностей результатів високотемпературних експериментів встановлено, що найбільш раціональною витратою кисню, що забезпечує досягнення поставлених завдань є ~13 $м^3$. Доцільно в якості окислювачів використовувати кисень повітряного дуття, який вводиться в ванну за допомогою продувної фурми зверху і прокатної окалини. При цьому загальна витрата повітря на 100 кг сплаву повинна становити близько 50 $м^3$ і окалини близько 17 кг.

5. У роботі на основі термодинамічного прогнозу поведінки елементів супутнього сплаву в окислювальних умовах, оцінки теплової сторони процесу і подальшої експериментальної перевірки, отримані результати, що підтверджують можливість створення безвідходної технологічної схеми проведення рафінування високо фосфористого сплаву.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Хитрик С.И., Гасик М.И., Кучер А.Г. Получение низкофосфористых марганцевых концентратов. - Киев: Техника, 1969. – 200 с.

2. Хитрик С.И., Гасик М.И., Кучер А.Г. Электрометаллургия марганцевых ферросплавов. - Киев: Техника, 1971. – 186 с.

3. Дуррер Р. Металлургия ферросплавов. / Р. Дуррер, Г. Фолькерт. Пер. с нем. под научной редакцией д.т.н. М.И. Гасика, д.т.н. Б.И. Емлина, д.т.н. С.И. Хитрика. – М.: Металлургия, 1976. – 480 с.

4. Гасик М.И., Кучер А.Г., Хитрик С.И. К вопросу о природе фосфора в марганцевых рудах // Металлургия и коксохимия. Вып. 3. - Киев: Техника, 1966. – С. 44 – 58.

5. Способ дефосфорации ферромарганца: пат. 2209252 Россия, МПК C21C7/064 / И.Д. Рожихина, О.И. Нохрина, А.В. Латышев, А.В. Кузьменко / Опубл. 27.07.2003.

6. Рожихина И.Д., Нохрина О.И. Дефосфорация марганцевых сплавов расплавами солей // Изв. вузов. Чёрная металургія, 2000. - № 12. - С. 11-13.

7. Способ дефосфорации ферросплавов: пат. 2454467 Россия, МПК C21C7/076 / Гонгадзе А.Г. и др. / № 2011111193/02; заявл. 24.03.2011; опубл. 27.06.2012, Бюл. № 18. – С. 7.

8. Рафинирование стали и ферросплавов в восстановительных условиях. / Зайцев А.И., Королев Н.В., Литвина А.Д., Земченко М.А., Могутнов Б.М. // Международная конференция “Черная металлургия России и стран СНГ в XXI веке”. - М.: Металлургия, 1994. - Т. 2. – С. 174 – 178.

9. Исследование поведения фосфора в кислородном конвертере с использованием программного комплекса «DesigningMelt» / Р.В. Синяков, А.В. Харченко // Металл и литьё Украины. - № 11-12 (282-283). - 2016. - С. 13-22.

10. О получении силикотермического феррохрома с низким содержанием фосфора. / Гасик М.И., Погорелый В.И., Чупахин Ю.М.,

Вервинская Л.Г. // Металлургия и коксохимия. Республ. межвед. научн.-техн сб. - Вып. 49. - 1976. - С. 29-31.

11. Термодинамика процессов дефосфорации железоуглеродистых расплавов шлаками на основе оксидов, хлоридов и фторидов кальция, алюминия и бария. / Бурцев В.Т., Журавлев В.М., Югов П.И., Шеттлер И. // Сталь. - № 4. - 1991. - С. 13-16.

12. Технология получения низкомодульного криолита из растворов очистки анодных газов алюминиевого производства. / А.А. Гавриленко, А.Н. Баранов, Н.В. Немчинова, Л.В. Гавриленко, П.А. Якушевич // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. - № 10(1). - 2017. - С. 22-29.

13. Способ кристаллизации сульфата натрия из растворов газоочистки электролитического производства алюминия: пат. 2215689 РФ : МПК C01D 5/00, C22B 7/00 / Баранцев А.Г., Гавриленко Л.В., Чупров В.В. / опубл. 10.11.2003, Бюл. №31.

14. Рафинирование железохромистих сплавов от S и P комплексными щелочно-земельными и редкоземельными металлами. / М.И. Гасик, В.И. Погорелый // В сб. “Теория и практика получения и применения комплексных ферросплавов”. - Тбилиси, 1974. - С. 13-15.

15. Зайцев А.И., Доброхотова Ж.В., Литвина А.Д., Могутнов Б.М. Термодинамические свойства расплавов системы железо-марганец-фосфор. // Неорганические материалы. - Т. 31. - № 9. - 1995. - С. 1164-1173.

16. Кунаева А.М., Шабденов Б.А., Бейсембаев Б.Б., Омаров Н.Г. Изучение термодинамического поведения марганца в расплавах системы железо-фосфор-марганец. // Вестник АН КазССР. - №7. - 1980. - С. 43-46.

17. Термодинамический анализ и экспериментальные исследования процесса восстановительной дефосфорации расплавов марганца. / Дашевский В.Я. Кацнельсон А.М., Маслов А.Д., Чижиков А.Д., Кашин В.И. // Теория и практика металлургии марганца. - М.: Наука, 1990. - С. 96-99.

18. Thermodynamic Properties and Phase Equilibrium in Fe-P System. / Zaitsev A.I., Dobrokhotova Zh.V., Litvina A.D., Mogutnov B.M. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. - Vol. 95. - № 4. - 1995. - P. 703-712.

19. Okomoto H. The Fe-P (Iron-Phosphorus) System. / Bull. Alloy Phase Diagrams. - V. 11. - № 4. - 1990. - P. 404-412.

20. Thermodynamic Properties of Mn-P Allous. / Zaitsev A.I., Zemchenko M.A., Litvina A.D., Mogutnov B.M. // Z. Metallkd. - Vol. 84. - №3. - 1993. - P. 178-184.

21. Lee Y.E. Thermodynamics of the Mn-P system. // Metallurgical Transactions B. – Vol. 17, Issue 4. – 1986. – P. 777- 783. DOI: 10.1007/BF02657140

22. Теплота растворения фосфора в марганце. / Н.Н. Цикаридзе, О.И. Островский, И.Б. Бараташвили и др. // Известия Вузов. Чёрная металургия. - № 9. - 1977.- С. 51-53.

23. Баталин Г.И., Стукало В.А., Нещименко Н.Я., Лизогуб В.А., Игнатьев В.С. Исследование термодинамической активности фосфора в жидких сплавах на основе марганца // Сб. “Восстановительные процессы в производстве ферросплавов”. - М.: Наука, 1977. - С. 45-48.

24. Дашевский В.Я., Кашин В.И., Ракитина Н.И. Термодинамические свойства сплавов системы марганец-фосфор. // Сб. “Восстановительные процессы в производстве ферросплавов”. - М.: Наука, 1977. - С. 48-53.

25. **Мяновская Я.В.** Управление содержанием фосфора при выплавке марганцевых сплавов. // Теорія і практика металургії. Дніпро. - № 3-4 (110-111). - 2017. - С. 58-63.

26. Dephosphorization of high-carbon manganese melts with oxide mixtures. Proydak Yu.S., **Myanovskaya Ya.V**., Ankudinov R.V., Kamkin V.Yu. «New technologies and achievements in metallurgy, materiał engineering and production engine- ering». Monografie Nr 56. Częstochowa, 2016. - C. 116-122.

27. Physicochemical features of thermal dephosphorization of manganese ores. **Myanovskaya Ya.V.,** Proydak Yu.S. Series: Monografie. № 68. “New technologies and achievements in metallurgy, material engineering and production engineering”. Czestohowa, Poland, 2017. - C. 34-37.

28. Пыткин Ю.Д. Исследование активности фосфора в расплавах железо-фосфор. // Известия Вузов. Чёрная металургия. - №6. - 1966. - С. 23-27.

29. Исследование активности фосфора в жидких растворах фосфора в железе. / Поляков А.Д., Пыткин Ю.Д., Вовк В.Т. и др. // Жур. физ. химии. - Т.49. - №1. - 1975. - С. 126-129.

30. Крылов А.С., Кацнельсон А.М., Кашин В.И. Модель квазиидеальных ассоциированных растворов. // Взаимодействие металлических расплавов с газами и шлаками. - М.: Наука, 1986. - С. 57-63.

31. **Мяновська Я.В.,** Мішалкін А.П., Ду Юньшен, Камкіна Л.В., Ісаєва Л.Є., Анкудінов Р.В., Варіцев А.О. Рафінування марганцевих сплавів з високим вмістом фосфору, що утворюються при електрометалургійній дефосфорації марганцевої руди. // Теорія і практика металургії. Дніпро. -№2. -2019. -С.186-188.

32. Куцін В.С., Величко О.Г., Камкіна Л.В., **Мяновська Я.В.,** Ду Юньшен. Зниження вмісту фосфору у марганцевих сплавах при окислювальній обробці. // Системні технології. - №5 (118). - 2018. -С.196-204.

33. Разработка и освоение технологии производства малофосфористого марганцевого шлака из мелкодисперсного концентрата. / В.С. Куцин, В.И. Ольшанский, И.Ю. Филиппов, С.П. Шуваев, Ю.С. Пройдак / Металлургическая и горнорудная промышленность. - № 1. – 2016. - С. 45-47.

34. Гасик М.І. Теорія і технологія виробництва феросплавів / М.І. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.І. Емлин. - М.: Металургія, 1988. - 783 с.

35. Толстогузов Н.В. Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов. / Н.В. Толстогузов // - М.: Металлургия, 1992. - 239 с.

36. Жуков В.И. Технология марганцевых ферросплавов. Ч. 1. Высокооуглеродистый ферромарганец / Жучков В.И. [та ін.] - Екатеринбург: УрО РАН, 2007. – 409 с.

37. Величко О.Г., **Мяновська Я.В**., Карбовничек М., Ду Юньшен, Мішалкін А.П., Камкіна Л.В. Безвідходна окислювальна дефосфорація

високофосфористих марганцевих сплавів за участю охолоджувачів плавки // Теорія і практика металургії. Дніпро. - №6. -2019. - С.19-30.

38. Храпко С.А. Кинетика взаимодействия фаз в сталеплавильных агрегатах. // Материалы XI Международной конференции “Современные проблемы электрометаллургии стали”. 25-27 сентября 2001 г., г. Челябинск. - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. - С. 35-37.

39. Способ дефосфорации углеродистого ферромарганца: пат. 1730175 Россия : МПК С21С7/064 / Єремєєв А.П. та ін.; заявник і власник патенту Центральний науково-дослідний інститут чорної металургії ім. І.П. Бардіна. - № 4673941/0; заявл. 06.04.89; опубл. 30.04.92, Бюл. № 16. - 3 с.

40. **Мяновська Я.В.**, Пройдак Ю.С., Камкіна Л.В., Мішалкін А.П., Грищенко Ю.М. Патент 114147 (UA). «Спосіб дефосфорації рідкого вуглецевого феромарганцю з підвищеним вмістом кремнію». Публікація відомостей про видачу патенту: 25.04.2017, бюл. № 8.

41. Исследование восстановительной дефосфорации расплавов марганца. / В.Я. Дашевский, А.М. Кацнельсон, Д.Л. Маслов и др. // Изв. АН СССР. Металлы, 1994. − №5. − С. 22-26.

42. Гасик М.И. Теория и технология производства ферросплавов. / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.И. Емлин. – М.: Металургия, 1988. – 783 с.

43. Толочко М.В., Кондаков Э.В. Теоретический анализ возможности дефосфорации попутного ферромарганца и получения на его основе высокомарганцовистого чугуна. // Теория и практика металлургии, 2005. – № 4/5. – С. 26-27.

44. Fraser A. Armstrong. Why did Nature choose manganese to make oxygen? // Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci. - № 363(1494). – 2008. – P. 1263–1270. DOI: 10.1098/rstb.2007.2223

45. Vincent L. Pecoraro, Michael J. Baldwin, Andrew Gelasco. Interaction of Manganese with Dioxygen and Its Reduced Derivatives. // Chem. Rev. – 1994. - № 94. – P. 807-826. https://doi.org/10.1021/cr00027a012

46. Jeffrey E. Post. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. - № 96 (7). – 1999. –P. 3447–3454. DOI: 10.1073/pnas.96.7.3447

47. Manganese oxide phases and morphologies: A study on calcination temperature and atmospheric dependence. / Matthias Augustin, Daniela Fenske, Ingo Bardenhagen, Anne Westphal, Martin Knipper, Thorsten Plaggenborg, Joanna KolnyOlesiak, Jürgen Parisi // Beilstein J Nanotechnol. - № 6. – 2015. –P. 47–59. DOI: 10.3762/bjnano.6.6

48. Mn oxide formation by phototrophs: Spatial and temporal patterns, with evidence of an enzymatic superoxide-mediated pathway. / Dominique L. Chaput, Alexandré J. Fowler, Onyou Seo, Kelly Duhn, Colleen M. Hansel, Cara M. // Santelli. Sci Rep. - № 9. – 2019. – 14 p. DOI: 10.1038/s41598-019-54403-8

49. Коробейников А.П. О природе фосфора в марганцевых рудах. / А.П. Коробейников, Я.И. Ивашенцев, Н.В. Толстогузов, Е.П. Петухов // Минералогия и петрография рудных формаций Красноярского края. Сб. науч. тр. − Красноярск, 1974 − С. 53-59.

50. Гасик М.И. Фосфор в никопольских марганцевых рудах и его поведение при выплавке марганцевых ферросплавов / М.И. Гасик, В.Ф. Горбачев, С.И. Хитрик // Изв. вузов. Чёрная металургия. – №8. - 1972. – С. 69-75.

51. Selective Reduction of Phosphorus from Manganese Ore to Produce Ferromanganese Alloy with Low Phosphorus Content. / Shin D.J., Gao X., Ueda S., Kitamura S.-Y. // Journal of Sustainable Metallurgy. – Vol. 5, Issue 3. – 2019. – P. 362-377. DOI: 10.1007/s40831-019-00227-9.

52. Phosphorus distribution between rare earth oxides containing slags and ferromanganese alloy. / Xi X., Yang S., Li J., Luo D., Cai X., Lai C. // Ironmaking and Steelmaking. – Vol. 46, Issue 5. – 2019. – P. 485-490. DOI: 10.1080/03019233.2017.1405151.

53. Kim D.-Y., Kim H.-S., Jung S.-M. Production of (Mn,Fe)-carbide containing low phosphorus by carbothermic reduction of Mn oxide and Fe oxide.

Engineering Solutions for Sustainability. // Materials and Resources II. – 2016. – P. 73-83. DOI: 10.1007/978-3-319-48138-8_6

54. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 4-х т. / Под. ред. академика Н.П. Лякишева. − Т.2. – М.: Машиностроение, 1997. – С. 509-510.

55. FactSage thermochemical software and databases - recent developments. Bale C.W., Bélisle E., Chartrand P., Decterov S.A., Eriksson G., Hack K., Jung I.-H., Kang Y.-B., Melançon J., Pelton A.D., Robelin C., Petersen S. // Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. Volume 33, Issue 2, June 2009, Pages 295-311. DOI: 10.1016/j.calphad.2008.09.009.

56. Fujita Masaki, Katayama Hiroyuki, Yamamoto Akira, Matsuo Michitaka. Dephosphorization of Fe-Mn-C alloy with $BaCO_3$. // Journal of the Iron and Steel Institute of Japan. – Vol. 74, Issue 5. – 1988. – P. 816-822. DOI: 10.2355/tetsutohagane1955.74.5_816

57. Evaporation behavior of low carbon ferromanganese alloy melt at reduced pressure. /Joo S.-W., Hong S.-H., Lee G.-H., You B.-D. // Metals and Materials International. – Vol. 19, Issue 3. – 2013. –P. 585-590. DOI: 10.1007/s12540-013-3030-x

58. Гасик М.И. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: Учебник для вузов / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев. – М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. − 764 с.

59. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. Справочник. − М.: Металлургия, 1969. − 252 с.

60. Розенгарт Ю.И. Вторичные энергетические ресурсы черной металлургии и их использование / Ю.И. Розенгарт, Б.И. Якобсон, З.А. Мурадова // − К.: Вища школа. Головное изд–во, 1988. − 328 с.

Матеріали розділу опубліковані: [25], [26], [27], [31], [32], [37], [40].

РОЗДІЛ 5

АНАЛІЗ СТАНУ ПІДГОТОВКИ, ПЕРЕРОБКА І КОМПЛЕКСНЕ ВИКОРИСТАННЯ ЗАЛІЗОВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ ТЕХНОГЕННИХ РОДОВИЩ В МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСАХ

5.1 Стисла характеристика покривних порід та хвостів збагачення Криворізького басейну

По мінералогічному складу відходи збагачення залізних руд представлені залізними карбонатами і силікатами. У петрографічному відношенні відходи різних розмірних фракцій представлені тими самими породами. Вміст заліза в них становить 10 – 20 %, кремнезему – 40 – 60 %. Відходи мокрої магнітної сепарації при збагаченні залізних руд одержують у крупності 0 – 3 (5) мм, при цьому вміст часток крупністю менше 0,074 мм становить 60 – 80 %.

Гранулометричний склад відходів збагачення залізних руд, одержаних на гірничозбагачувальних комбінатах, представлений у таблиці 5.1 [1]:

Таблиця 5.1. Гранулометричний склад хвостів збагачення руд

Класи, мм	-3 ÷ +1	-1 ÷ +0,8	-0,8 ÷ +0,56	-0,56 ÷ +0,4	-0,4 ÷ +0,28	-0,28 ÷ +0,2	-0,2 ÷ +0,14	-0,14÷ +0,1	-0,14 ÷ +0,07	-0,07
Вихід, %	1,0 ÷ 7,0	0,7 ÷ 17,0	0,6 ÷ 17,0	2,7 ÷ 18,0	1,6 ÷ 18,0	7,0 ÷ 16,0	5,0 ÷ 24,0	4,5 ÷ 16,0	4,0 ÷16,0	28,0 ÷ 83,0

Матеріали техногенного походження, одержані з різних руд, відрізняються за мінералогічним складом. Хімічний склад відходів збагачення залізних руд представлений в таблиці 5.2, які складаються із зерен рудних і нерудних мінералів і їхніх зростків, мають неокантовану, кутасту, неправильну форму, чим відрізняються від округлих часток природного піску.

Таблиця 5.2. Хімічний склад відходів збагачення залізних руд, %

$Fe_{заг.}$	9,8 – 15,2	MnO	0,03 – 0,2
FeO	1,22 – 12,6	P	0,007 – 0,177
Fe_2O_3	6,49 – 14,69	S	0,022 – 0,184
SiO_2	62,76 – 74,65	TiO_2	0,05 – 0,057
CaO	0,7 – 3,67	CO_2	3,15 – 7,89
MgO	2,47 – 5,54	Na_2O+K_2O	0,3 – 1,18
Al_2O_3	0,81 – 2,8	в.п.п.	2,42 – 11,3

Результати хімічного аналізу показали, що розкривні породи містять 50÷55% $Fe_{заг}$ і мають підвищений вміст кремнезему 15÷25% (табл. 5.3).

Таблиця 5.3. Хімічний склад розкривних порід

№ з\п	$Fe_{заг.}$	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	S	P
1	50,10	71,07	0,45	0,67	0,55	0,64	26,04	0,011	0,027
2	56,87	80,74	0,45	0,41	0,58	2,01	13,83	0,045	0,049
3	52,41	74,11	0,68	0,54	0,52	0,57	22,52	0,017	0,026

Розкривні породи представлені, в основному, окисленими залізистими кварцитами. Головний залізовмісний мінерал в них − гематит. Нерудні мінерали залізистих кварцитів представлені кварцом і силікатами заліза. Кварцити являють собою шаруваті породи з чергуванням рудних, змішаних і нерудних шарів. Залізисті кварцити близькі за текстурно-структурному рисунку і фізико-хімічними властивостями, але різноманітні за кількісним співвідношенням рудних мінералів. Визначення гранулометричного складу матеріалів показало, що насипна щільність розкривної породи становить − 3,5…3,7 г/см^3.

Таким чином, результати досліджень хімічного, фазового та гранулометричного складу хвостів збагачення та розкривних порід показали, що вони складаються із зерен рудних і нерудних мінералів і їхніх зростків, мають неокантовану, кутасту, неправильну форму, чим відрізняються від округлих часток природного піску. Основним залізовмісним мінералом в них є гематит, а нерудні мінерали залізистих кварцитів представлені кварцом і силікатами заліза. Такий склад відходів дозволяє зробити допущення про можливість їх застосування в металургійному переділі в якості залізовмісних та кремнійвмісних складових шихтових матеріалів.

5.2 Теоретичний аналіз та експериментальна перевірка електролітичного відновлення заліза з гематиту в магнетит

5.2.1 Термодинамічне визначення можливості відновлення заліза у розчинах електролітів.

На підставі аналізу науково-технічної літератури з питань збагачення руд й інтенсифікації відновлення оксидів заліза було встановлено, що одним з найбільш ефективних і недорогих методів збагачення залізних руд є метод магнітної сепарації водяних суспензій дрібнодисперсних руд [1-8]. Однак, якщо в складі руд є сполучення трьохвалентного заліза Fe_2O_3 - гематит, який є немагнітною складовою та втрачається, коли переходить у хвости збагачення, це приводить до зниження ефективності вилучення заліза з руд. Застосування магнетизуючого випалу дозволяє уникнути більшої частини втрат, однак при цьому збільшуються енерговитрати і трудові витрати на сам процес, що збільшує собівартість концентрату.

Серед різних способів відновлення заліза істотні переваги мають ті, в основу яких покладені процеси металізації залізорудної сировини при низьких і помірних температурах (без плавлення) з використанням недефіцитних газоподібних і твердих відновників. Вони служать базою для створення енергозберігаючих технологій, можуть бути організовані з

меншими капітальними витратами. Важливим напрямком у пошуку шляхів інтенсифікації відновлення заліза є застосування хіміко-каталітичних впливів на реакційну систему. Відзначено позитивний вплив ряду солей лужних металів на газо-вуглецевотермічне відновлення при нормальному тиску, а найбільш перспективними є методи відновлення оксидів заліза за допомогою електрохімічних впливів при відносно низьких температурах й атмосферному тиску.

В контексті зменшення викидів CO_2 у виробництві сталі багато уваги приділяється виробництву на основі водню. У роботі [9] були представлені принципи та характеристики цього прориву. Як замінник вугілля, коксу та газу, водень може використовуватися для виробництва заліза.

Використання просто водню як відновника для виробництва заліза на цей час ще не є промисловим процесом. Однак незабаром це може стати таким за кількома ознаками. Важливі програми НДДКР (дослідження, розробки та інновації) нещодавно запущені для цієї мети у всьому світі. В Європі проект HYBRIT – виробництво сталі без використання вуглецевоводневого палива, який спрямований на будівництво заводу у Швеції, включаючи установку прямого відновлення залізної руди, що використовує водень з використанням установки для електролізу води, яка використовує невикопну електроенергію [10]. H2FUTURE і Проекти GrInHy, хоч і безпосередньо пов'язані з виплавкою чавуну або сталі, в основному зосереджені на удосконаленні електролізерів [11, 12]. Нещодавно ArcelorMittal оголосив про початок виробництва заліза на основі водню на заводі прямого відновлення MIDREX у Гамбурзі [13].

Паралельно зростає попит з боку металургійного сектора та енергетичної галузі до широкого застосування водню в процесах одержання сплавів та зменшення використання викопного палива, що в свою чергу, зменшує кількість викидів CO_2. Очікується, що відновлення залізної руди до заліза воднем буде розроблено до 2030 року та набуде широкого використання до 2035 року [14, 15].

В публікаціях [9-15] звернуто увагу на складність процесу електролізу води, де відбувається відновлення оксиду заліза. Акцентується увага на важливості окисно-відновних реакцій оксиду заліза в біогеохімічних процесах, що сприяло до значних зусиль, спрямованих на характеристику окислювально-відновних властивостей та реакційної активності оксидів заліза. Крім того, електроліз води набуває значення як джерело водню для застосування в різних окислювально-відновлювальних процесах. Виникають у дослідників проблеми, пов’язані з вибором матеріалу аноду, який втрачає масу за час роботи та впливає на технічне обслуговування та знижує ефективність розщеплення води. При розгляді механізму електролітичного відновлення гематиту відзначають високу відновлювальну здатність атомарного водню. Наявна перспективність застосування електролізу води для процесів відновлення оксидів заліза.

У цьому зв'язку становить інтерес пошук шляхів збагачення окислених кварцитів Криворізького басейну відновленням частини гематиту до магнетиту електролізом водних суспензій і наступною магнітною сепарацією в умовах діючих ГЗК. Термодинамічний підхід до опису процесів корозії в водневих розчинах електролітів за може бути успішно застосований для аналізу електролітичного відновлення оксидів заліза. За допомогою діаграм Пурбе можна визначити області існування окремих фаз й умов фазових перетворень. Діаграма Пурбе для системи Fe/H_2O представлена на рис. 5.1. З діаграми Пурбе слід зазначити, що твердо фазне відновлення α-Fe_2O_3 до Fe_3O_4 у водних розчинах можливо. На практиці електрохімічні процеси проводять у гальваностатичному режимі (при постійній силі струму), а не в потенціостатичному. Тому при реальному електролізі у водяних розчинах у гальваностатичному режимі на катоді неминуче буде розкладатися вода з виділенням водню. При катодних потенціалах нижче 1-2-3 (рис. 5.1) варто очікувати, що будуть протікати одночасно два паралельних процеси: виділення водню й електролітичне відновлення гематиту до магнетиту. В таких розчинах термодинамічно можливо електровідновлення α-Fe_2O_3 до

Fe_3O_4 без виділення водню.

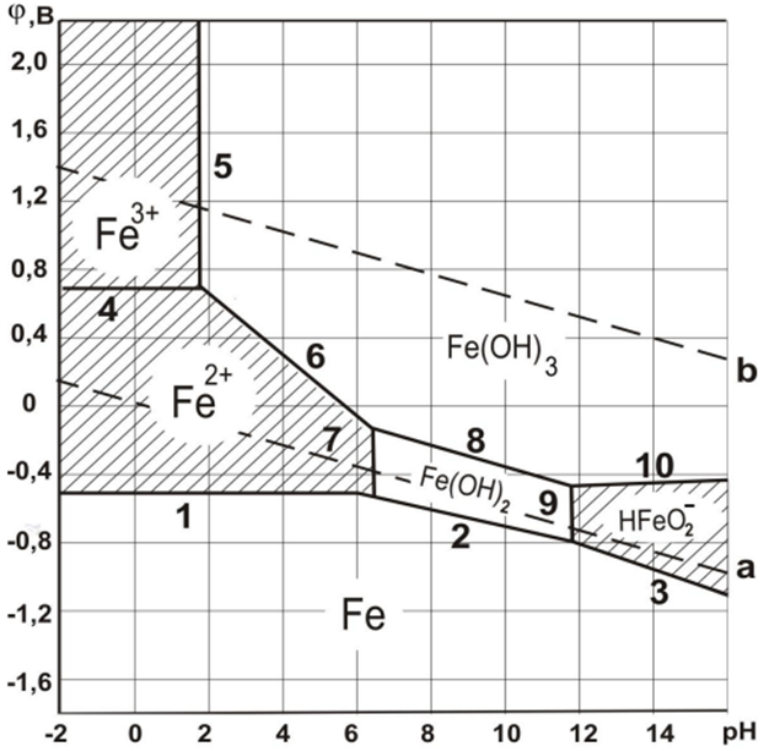


Рисунок 5.1. Діаграма Е-рН (по Пурбе) для системи $Fe\text{-}H_2O$ при 25^0C

Розрахунком термодинамічних потенціалів процесів утворення магнетиту з гематиту за участю атомарного і молекулярного водню встановлено, що процес відновлення гематиту до магнетиту за участю атомарного водню термодинамічно більш дозволений, ніж другий:

$$2\ Fe_2O_3 + 2H^+ = 2\ Fe_3O_4 + H_2O, \qquad (5.1)$$

$$\Delta G^0_{298} = -\ 450{,}79\ кДж/моль,\ lg\ K_{p\ H}{}^+ = 79{,}12,\ K_{p\ H}{}^+ = 1{,}28\cdot10^{79};$$

$$2\ Fe_2O_3 + H_2 = 2\ Fe_3O_4 + H_2O, \qquad (5.2)$$

$$\Delta G^0_{298} = -\ 42{,}8\ кДж/моль,\ lg\ K_{p\ H2} = 7{,}51,\ K_{p\ H2} = 3{,}2\cdot10^7.$$

Оскільки константа рівноваги реакції за участю атомарного водню значно перевищує константу рівноваги реакції з участю в процесі молекулярного водню $Kp_{\ H}{}^+$ $(1{,}28\cdot10^{79})$ >> $Kp_{\ H2}$ $(3{,}2\cdot10^7)$ можна чекати, що

процес (5.1) забезпечує більшу вірогідність протікання реакції, чим процес (5.2) при температурах в діапазоні 20 – 95ºС.

В умовах збагачення залізні руди після здрібнювання перебувають у пульпі в дисперсному стані, утворюючи суспензії. Тому найбільш імовірним процесом переведення гематиту в магнетит, що може бути використаний при розробці технології збагачення залізистих кварцитів, є електровідновлення суспензій, що містять гематит. Вивчення електрохімічних властивостей суспензій показало, що електровідновлення часток суспензії протікає через стадію адсорбції на електроді, що залежить від потенціалу.

При застосуванні процесів відновлення гематиту твердим вуглецем, згідно з сучасними уявленнями вуглетермічного відновлення, сумарний процес прямого відновлення оксидів заліза складається з реакцій взаємодії CO_2 з твердим вуглецем з утворенням монооксиду вуглецю і непрямого відновлення оксидів заліза CO, що утворився. В цьому випадку сумарна швидкість процесу визначається протіканням цих двох реакцій. Газ CO виконує інтенсифікуючий вплив на реагуючу систему. Таким чином процес перетворення гематиту в магнетит в розглянутих випадках відбувається за участю газової фази. показники процесу будуть визначатись адсорбційними і дифузійними можливостями процесу та термодинамічними умовами відповідних реакцій. Так, термодинамічне моделювання розподілу рівноважних фаз в системі Fe-O-C для інтервалу температур 500 - 1100˚C на основі розрахунків стехіометричної кількості вуглецю для відновлення 100 кг гематиту наведено на рис. 5.2. Розподіл рівноважних фаз визначається в першу чергу температурними умовами процесу. Оскільки зниження вмісту кисню відбувається за рахунок вуглецю як відновника, кількість відновленого оксиду буде залежати від кількості відновника. В кінетичному плані кількість новоутворених фаз буде визначатись не тільки активностями компонентів (використання в якості відновника графіту, деревного вугілля, піролізованого вуглецю), але і типом відновлювача.

Аналіз систем за допомогою побудови діаграм рівноважного розподілу фаз, що термодинамічно можливі для заданих умов, дозволяє спостерігати послідовність перетворень при зростанні температурі. Таким чином, послідовність та параметри процесу при електролітичному відновленні в рідких суспензіях та з твердих фаз мають схожість, але відрізняються затратами енергії на здійснення процесів.

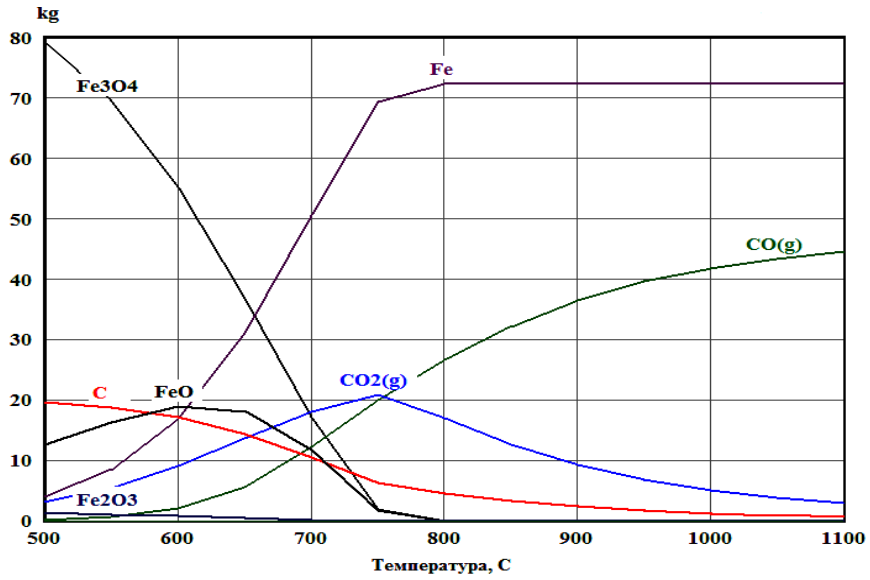


Рисунок 5.2 – Рівноважний розподіл фаз в системі Fe-O-C

5.2.2 Експериментальне дослідження та встановлення ефективних параметрів процесу відновлення заліза в розчинах електроліту.

У лабораторних умовах кафедри ТМП і Х проведені експерименти по вивченню відновлення гематиту до магнетиту в процесі електролізу води. В якості електроліту використовували стандартний 20% розчин NaOH, електродами слугували сталеві пластини. В експерименті використовували Fe_2O_3 (марки ЧДА) фракцією – 0,22 мм. У ході експериментів було встановлено, що ступінь відновлення в значній мірі залежить від положення електродів. При горизонтальному розташуванні електродів (катод унизу) спостерігали максимальний ступінь відновлення. Термодинамічні розрахунки показують, що відновлення гематиту до магнетиту в умовах низьких

температур і атмосферного тиску при електролізі води можливо. Розрахункові дані були підтверджені експериментально.

У зв'язку з тим, що промислові кварцити мають нестабільний склад, для чистоти експерименту й для порівнянності результатів досліджень, при проведенні експериментів, використовували «залізо окис для феритів» - Fe_2O_3 (ТУ 6-09-563-74 марки ”Ч”). Цей матеріал подрібнювали в порцеляновій ступці, відсіяли фракцію -0,63 мм, відмагнітили й просушили в сушильній шафі при температурі 110˚С. При проведенні експериментів: як джерело постійного струму використовували випрямляч марки ВСА-5А; силу струму вимірювали амперметром Э59/102 (клас точності 0.5); різницю потенціалів заміряли вольтметром марки Э515 (клас точності 0.5); регулювання сили струму робили реостатом марки РПШ 5.

На першому етапі досліджень вели процес відновлення гематиту (Fe_2O_3) до магнетиту (Fe_3O_4) в умовах відомого методу електролізу води. Як електроліт використовували 20% розчин NaOH. Електроди були виконані з низьковуглецевої сталі, а діафрагма із щільної склотканини. Був проведений ряд експериментів, результати яких наведені в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4. Результати досліджень відновлення гематиту при електролізі води

№ п/п	Задані параметри процесу				Зміна температури, (Δt,°С)	Ступінь відновлення, %
	Сила струму, А	Напруга, В	Щільність струму, А/см^2	Час, хв.		
1	6,05	4,3	0,16	150	11	17
2	4,2	6,2	0,11	150	9	9
3	3,5	7,1	0,09	150	6	7
4	2,7	7,9	0,07	150	5	3
5	2,0	8,2	0,05	150	4	2,5

Аналіз отриманих даних показав, що відновлення оксиду заліза Fe_2O_3 до Fe_3O_4 має місце при проведенні процесу електролізу води. Однак випробуваний метод має ряд істотних недоліків:

- ступінь відновлення не досить висока;

- як електроліт використовується досить агресивна речовина NaOH;

- додавання лужних металів у шихтові матеріали для металургійного виробництва є небажаним, тому що викликає руйнування футеровки металургійних агрегатів.

Отже, був зроблений висновок про необхідність пошуку нового складу електроліту й матеріалів електрода, які дозволили б вести процес із більшою ефективністю. На другому етапі дослідження як матеріал для катода випробували чавун, нікель, графіт. Для збільшення ймовірності контакту часток досліджуваного матеріалу з поверхнею катода застосували новий варіант конструкції комірки з горизонтальним розташуванням електродів. При цьому нижнім електродом був катод, над ним розташовували анод, досліджуваний матеріал поміщали безпосередньо на катоді, у процесі експерименту встановлювали вплив матеріалу катода на параметри відновлення гематиту до магнетиту. Состав електроліту був таким же як й у попередніх дослідах. Результати експерименту представлені в табл. 5.5.

Таблиця 5.5. Дослідження впливу матеріалу катода на ступінь відновлення гематиту

№ п/п	Задані параметри				Зміна температури, ($\Delta t°C$)	Матеріал катода	Ступінь відновлення, % від.
	Сила струму, А	Напруга, В	Щільність струму, $А/см^2$	Час, хв.			
1	0,5	13	0,01	270	3	графіт	5,2
2	0,6	12,8	0,011	270	4	чавун	8,1
3	0,6	12,8	0,011	270	4	нікель	15,0
4	0,6	12,9	0,011	270	4	низько-вуглецева сталь	22,6

З отриманих даних видно, що найбільш ефективним матеріалом для катода є низьковуглецева сталь. При порівнянних щільностях струму й часу витримки найбільш висока ступінь відновлення досягнута у випадку використання низьковуглецевої сталі в якості катоду. На наступному етапі

досліджували вплив електроліту на ступінь відновлення гематиту з використанням електродів з низьковуглецевої сталі. Для цього випробували наступні електроліти: 20% водний розчин NaOH; 15% водний розчин NaOH; 10% водний розчин NaOH; 5% водний розчин NaOH; 10% водний розчин Na_2CO_3. Результати дослідження представлені в табл. 5.6.

В результаті проведення експериментів встановлено, що найбільший ступінь відновлення зафіксований, за інших рівних умов, у випадку використання 20% NaOH. Розчин соди володіє низьким pH і не сприяє пасивації матеріалу анода. В експериментах з 5%, 2,5% Na_2CO_3 зафіксоване розчинення матеріалу анода. При цьому спостерігали приріст ваги маси наважки й різкий стрибок ступеня відновлення матеріалу, що, очевидно, пов'язане з розчиненням матеріалу анода й переходом в електроліт іонів заліза, які взаємодіють із досліджуваним матеріалом, збільшуючи частку магнетиту.

Таблиця 5.6 - Вплив складу електроліту на ступінь відновлення гематиту

№	Задані параметри				Зміна температури, (Δt°C)	Склад електроліту	Ступінь відновлення, % від
	Сила струму, А	Напруга, В	Щільність струму, А/см^2	Час, хв.			
1	0,75	11,8	0,014	270	2	20% NaOH	21,7
2	0,75	11,8	0,014	270	2	15% NaOH	20,08
3	0,75	11,9	0,014	270	2	10% NaOH	18,1
4	0,75	12,0	0,014	270	3	5% NaOH	12,0
5	0,75	12,0	0,014	270	3	10% Na_2CO_3	10,2

Аналіз діаграми Пурбе показує, що існування Fe_3O_4, обмежено водневим показником (pH) і потенціалом на електроді. При цьому процес переходу Fe_2O_3 в Fe_3O_4 можливий і при низьких значеннях pH середовища до 7, але при цьому потенціал зростає до –0,2. Щільність струму на катоді впливає на кінетику процесу. Необхідно збільшити кількість підведеного електричного струму з мінімальною щільністю.

Відомо, що при катодному відновленні Fe_2O_3 до Fe_3O_4 водних розчинів електролітів з використанням залізного катода, протікають наступні реакції:

$$\text{Катод Fe} \quad 6\,Fe_2O_3 + 4\bar{e} \rightarrow 4\,Fe_3O_4 + 4\,OH^- \tag{5.3}$$

$$+$$

$$\text{Анод} \quad 4OH^- - 4\bar{e} \rightarrow O_2 + 2H_2O \tag{5.4}$$

$$6\,Fe_2O_3 \rightarrow 4\,Fe_3O_4 + O_2 \tag{5.5}$$

Витрата електричної енергії на відновлення 6 молів Fe_2O_3 до 4 молів Fe_3O_4 потрібно 4 Фарадея електричної енергії (число Фарадея =96500 Кл/моль відновленої речовини). На відновлення чотирьох г-моль Fe_3O_4= $\frac{4 \cdot 96500}{3600} = 107{,}22\ A/\text{година}$.

Була почата спроба збільшити площу катода й (тим самим), зменшити щільність струму з метою придушення процесу виділення водню на катоді. Катод був виконаний у вигляді металевого циліндра із площею внутрішньої поверхні 78,4 $см^2$, що в 1,51 рази більше, ніж у попередніх дослідах з горизонтальним розташуванням електродів. Анод був виконаний у вигляді сталевого стрижня ø 12 мм. Як мембрана використали калодієвий мішечок. Особливість калодієвих мембран полягає в тому, що вони пропускають іони, що містяться в розчині, й проводять струм, але затримують при цьому тверді часточки матеріалу. Експеримент показав досить низький ступінь відновлення гематиту − 8-12%, що зв'язано зі слабким перемішуванням гематиту в католітному просторі й, як наслідок, низьким рівнем контакту часток досліджуваного матеріалу з катодом.

Вивчення електрохімічного відновлення гематиту в магнетит у водних розчинах показало термодинамічну можливість цього процесу в лужному середовищі. При експериментальному вивченні цього процесу виникали певні кінетичні труднощі, викликані невисокою швидкістю цього процесу.

Попередній аналіз літературних даних і результатів проведених досліджень показав, що з можливих механізмів електровідновлення Fe_2O_3 в Fe_3O_4: прямого електролітичного й непрямого (воднем, що виділяється на катоді) – перевагу варто віддати першому, оскільки швидкість відновлення Fe_2O_3 молекулярним воднем при кімнатних температурах надзвичайно низька, а кількість активного атомарного водню, здатного відновити оксид заліза у водяному розчині незначна.

З метою визначення механізму відновлення гематиту реальних окислених руд при електрохімічному впливі в проведеній серії експериментів використали окислені кварцити з розкривних порід Новокриворізького гірничо-збагачувального комбінату й оборотну воду збагачення. Як матеріал електродів використали низьковуглецеву сталь. Раніше вже було відзначено, що при використанні сталевого анода спостерігається збільшення виходу придатного за рахунок розчинення матеріалу анода. На нашу думку процес розчинення матеріалу анода приводить до появи в розчині іонів двовалентного заліза, які стимулюють розвиток процесу утворення магнетиту й збільшує вихід магнітної фази. З отриманих результатів видно, що в усіх експериментах цієї серії спостерігається збільшення маси навішення на 5-9 %.

Аналіз отриманих результатів показує, що у представлених окислених кварцитах фази представлені магнетитом становлять біля двох третин і тільки одна третина доводиться на немагнітну складову. У ході експериментів відібрали із загальної маси немагнітну частину й провели її магнетизуючу обробку. У результаті отримано 77,75 % магнетизації немагнітної фази яка має окислену складову. В експериментах підтримували стабільну щільність струму. У досвіді щільність току була зменшена вдвічі й ступінь магнетизації впала з 96,6 % до 62 %.

При збільшенні маси наважки окислених кварцитів у дослідах з 3,0 до 25 грамів показало, що процес магнетизації, при незмінній площі катода, знижує свою ефективність незважаючи на збільшення часу експерименту. Це

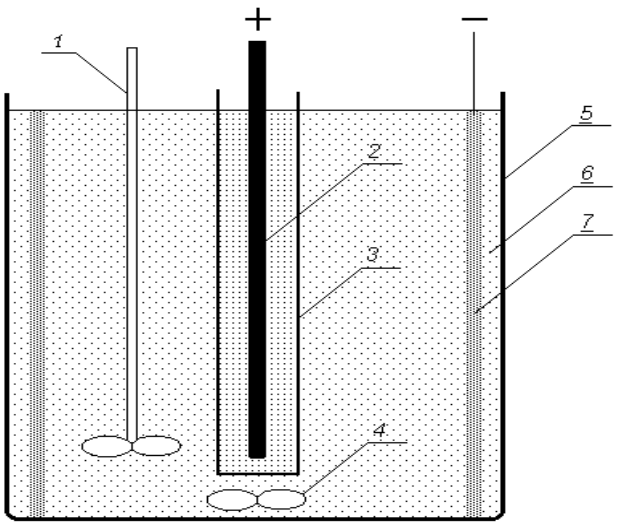
може слугувати підтвердженням того, що в реакторі одночасно проходять кілька різних процесів, які сприяють відновленню тривалентного заліза до двовалентного: пряме відновлення на катоді атомарним воднем, електровідновлення й поява Fe^{2+} за рахунок розчинення анода. Цікавий той факт, що склад оборотної води НКГЗК дозволяє вести ефективно процес без введення в електроліт додаткових речовин. Відзначено, що вміст іонів Fe^{2+} перебуває в межах 0,8-1,2 % й, при цьому, забезпечує утворення магнітного шару, на поверхні часточки окисленого матеріалу, достатнього для проведення магнітної сепарації.

Встановлено, що при здрібнюванні вихідної руди, мінерали не вдалося розкрити повністю, тому що в магнітній фракції після обробки міститься 10-15% SiO_2. Очевидно, подальшими дослідженнями необхідно визначити достатній ступінь магнетизації матеріалу, щоб уникати перевитрати електроенергії. Необхідно продовжити дослідження з метою встановлення оптимальних параметрів процесу магнетизації окислених кварцитів в умовах вмісту в пульпі до 40 % твердої речовини.

На підставі результатів експериментів попередньої серії був розроблений пристрій для магнетизуючої обробки окисленої частини збагачуваних руд у лабораторних умовах з реактором ємністю до 3 $дм^3$. Для проведення дослідів використовували матеріал отриманий з розкривної породи шляхом відмагнічування магнетитової складової з вихідного продукту. Це було зроблено з метою усунення впливу природного магнетиту, що знаходиться у вихідній руді, на хід процесу магнетизації окисленої складової. Маса наважки становила 250 г або 10 % маси електроліту (2,5 $дм^3$). Суспензію перемішували за допомогою магнітної й механічної мішалок. Перемішування дозволяє збільшити число контактів часточок окисленої руди з катодом. Схема лабораторного пристрою представлена на рис. 5.3. У процесі досліджень встановлювали вплив окремих параметрів на протікання процесу магнетизації.

Для катода в цих експериментах використовували сталеву сітку з

розміром осередку 4×4 мм і товщиною дроту 0,4 мм. Висота катода становила 180 мм і діаметр 130 мм. Площа поверхні одного шару сітки становила 117 000 мм^2 або 117 см^2. Експерименти проводили на катодах із площею поверхні рівної 117; 234 та 441 см^2. Силу струму змінювали від 1,0 до 10,0 А. Залежність частки магнітної фази від часу обробки при зміні сили струму, часу обробки (до ступеня магнетизації 80 %) від площі поверхні катода й щільності струму наведені на рис. 5.4-5.6.



1 - механічна мішалка; 2 - анод (залізний стрижень); 3 - розділююча діафрагма (скловолокно, 250 мол); 4 - магнітна мішалка; 5 - комірка; 6 - електроліт (суспензія окислених кварцитів в оборотній воді РОФ); 7 - катод (залізна або нікелева сітка)

Рисунок 5.3. Схема комірки для електрохімічного відновлення гематиту

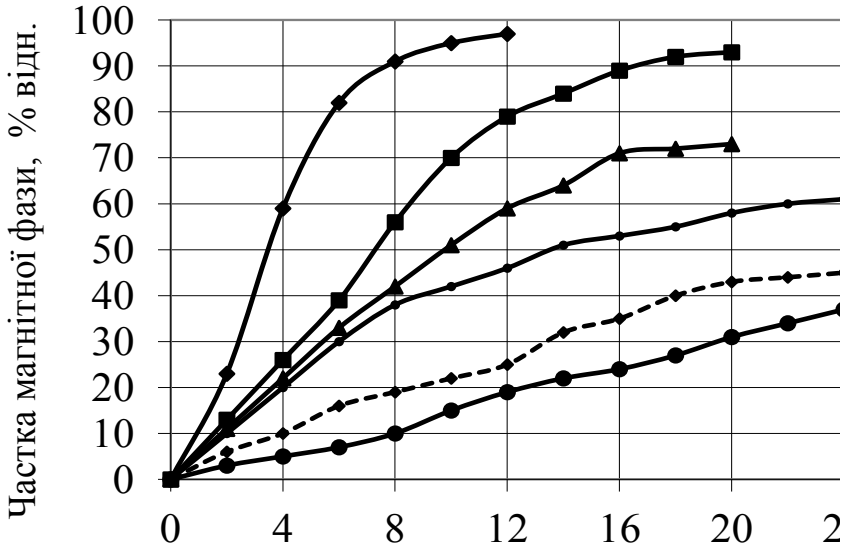


Рисунок 5.4. Залежність виходу магнітної фракції від часу електролізу при різній силі струму

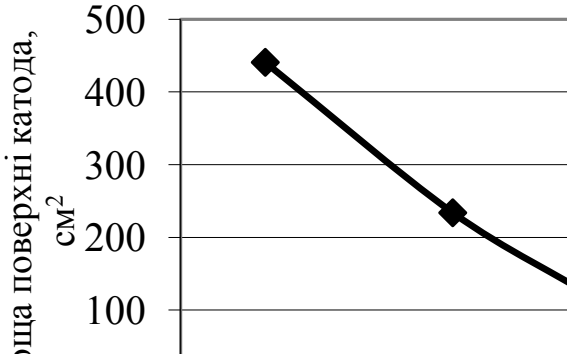


Рисунок 5.5. Вплив площі поверхні катода на час обробки

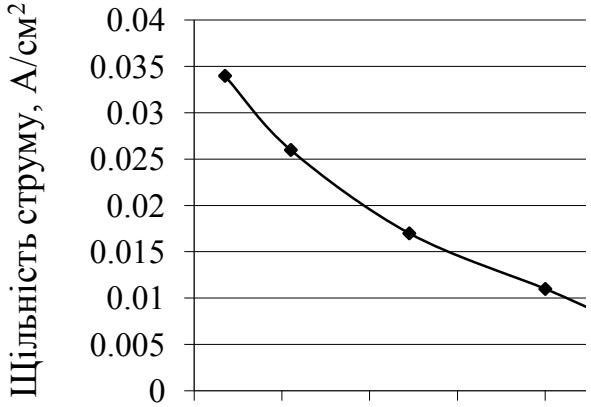


Рисунок 5.6. Вплив щільності струму на час магнетизуючої обробки

Отримані результати експериментів показують, що час обробки окисленої фази перебуває в прямої залежності від площі поверхні катода й сили струму − чим більше щільність струму й площа поверхні катода, тим швидкість обробки вище. Однак при силі струму в ланцюзі вище 4 амперів збільшується швидкість розчинення анода.

5.2.3 Експериментальне дослідження показників електрохімічного відновлення гематиту до магнетиту окислених кварцитів розкривних порід Валявкінського родовища в умовах електролізу води.

У лабораторних умовах кафедри ТМП і ФХ проведені експерименти по вивченню електрохімічного впливу на процес відновлення гематиту до магнетиту. В якості анода застосовували залізний, розміщений у розділовій діафрагмі з склаволокна. В експерименті використали гематит - Fe_2O_3 фракцією – 0,22 мм й (фракція - 0,064 мм). У ході експериментів було під підтверджено, ступінь відновлення гематиту, у значній мірі, залежить від сили й щільності струму.

На першому етапі дослідження проводили в умовах, які відповідають роботі електролізера води із застосуванням високолужних електролітів (20% розчин NaOH у воді). У католітном просторі мали порошок хімічно чистого гематиту Fe_2O_3 фракцією - 0,5 мм. Досліди підтвердили відомі результати - у складі гематитових частинок знаходили складову магнетиту, яка мала магнітні властивості. Процес протікав дуже повільно, тому для досягнення бажаного ефекту зразок масою 5 грамів витримували декілька годин.

За допомогою відомих і отриманих в експериментах даних був проведений термодинамічний і кінетичний аналіз процесу електрохімічного відновлення оксидів заліза при електролізі. Розрахунки показали, що термодинаміка дозволяє вести процес в умовах електролізу води, але кінетична складова при застосуванні високолужних електролітів не дозволяє вести процес у режимі часу, який відповідає вимогам виробництва.

Проведена серія дослідів, метою яких було визначення оптимального складу електроліту, матеріалів електродів і параметрів ведення процесу магнетизації в умовах електрохімічної впливу на вищий оксид заліза.

За результатами попередньої серії експериментів був розроблений лабораторний реактор для обробки окисленої частини залізних руд. Контрольну серію дослідів виконали на окислених кварцитів розкривних порід. Оброблений в ході експериментів матеріал піддавали магнітній

сепарації. Для експериментів рудний матеріал подрібнювали до фракції (-0,064 мм), з нього відмагнічували і виділяли природну складову - магнетит, щоб виключити її вплив на хід процесу.

Отримані результати показали, що вихід магнітної фракції в дослідах складав 80-92% при встановленій для цієї серії експериментів тривалості процесу. Дослідження отриманої дослідним шляхом магнітної складової показало, що ці зерна окисленої складової покриті плівкою магнетиту.

Заключна серія дослідів була виконана безпосередньо на окислених кварцитах розкривних порід Валявкінського родовища без відмагнічування природного магнетиту, який міститься в збагачувальній руді. Результати дослідів показали, що ступінь відновлення окисленої складовою була приблизно такою ж, як і в контрольній серії, з відмагнічуванням магнетиту, але час електрохімічного впливу на досвідчений матеріал дещо зменшився, що можна пояснити впливом природного магнетиту на хід процесу відновлення.

Розроблена робоча гіпотеза щодо механізму відновлення гематиту в дослідних умовах процесу електрохімічного впливу. Зроблено припущення, що відновлення вищого оксиду заліза відбувається завдяки одночасному протіканню декількох механізмів.

Встановлено, що щільність струму на катоді має суттєвий вплив на кінетику процесу. З цією метою при розробці нових конструкцій модернізованих реакторів збільшували площу поверхні катода. У зв'язку з цим останні модифікації лабораторних реакторів були обладнані катодами, виконаними з дротяної сітки, укріпленої на спеціальному каркасі в кілька шарів. У цьому випадку поверхня катода різко зростала, а щільність струму на одиницю площі знижувалася.

При виборі матеріалу анода було відмічено, що процес відновлення йде найефективніше при використанні як матеріал анода звичайних низьковуглецевих сталей. При цьому відмічено, що в процесі електролітичного відновлення Fe^{3+} до Fe^{2+} анод частково розчиняється.

Масова доля матеріалу анода, що розчинився, залежить від сили струму і щільності електроліту. У проведених експериментах масова доля анода, що розчинився, складала 7 – 18 % від маси робочої речовини. Матеріальний баланс в експериментах із сталевим анодом показав збільшення виходу придатного продукту.

В результаті попередньої серії експериментів встановлено, що найбільш ефективним матеріалом для електродів виявилася низьковуглецева сталь. При порівнянній щільності струму і часу витримки найбільш висока, ступінь відновлення досягнута в разі використання, як матеріал катода, низьковуглецевої сталі. Для кожного типа реактора підбирали оптимальні параметри процесу, при яких мінімальні витрати енергії поєднувалися з високим виходом досліджуваного продукту. Результати експериментів показали, що процес магнетизуючої обробки окислених складових залізняку можливо проводити методом електрохімічної дії на суспензії оксидів заліза у водних розчинах електролітів на розроблених типах реакторів.

5.3 Теоретичний аналіз застосування розкривних порід Валявкінського родовища для одержання низькокремністого феросиліцію

Існуюча проблема ресурсозбереження шляхом використання вторинної сировини призводить до активного дослідження відвалів і сховищ техногенних матеріалів, розробці технологій їх підготовки та переробки. Для цього необхідні комплексний аналіз вторинних матеріалів, можливість їх підготовки і використання, теоретична оцінка передбачуваного способу переробки.

Дослідження проведені в роботах [1-8] показали, що лежалі залізовмісні хвости, як гірничо-збагачувального так і металургійного виробництва є високоякісною мінеральною сировиною. Метою даного дослідження є теоретичне обґрунтування можливості отримання цільового продукту − низькокремнистого феросиліцію з використанням в якості

кремнійвмісного компонента − розкривної породи, залізовмісного − магнетитового концентрату хвостів збагачення і коксика в якості відновника.

Для розробки технології використання техногенних матеріалів необхідні дані про їх хімічний, мінералогічний і гранулометричний склад. Гранулометричний і хімічний склад відходів збагачення залізних руд, отриманих на гірничозбагачувальних комбінатах за даними [1, 4], представлені в табл. 5.1 – 5.2. Насипна щільність розкрівної породи складає 3,5 - 3,7 г/см^3, вміст $Fe_{заг.}$ − 50-55% і кремнезема − 15-25% (табл. 5.7).

Таблиця 5.7. Хімічний склад розкривних порід, %

№ п/п	$Fe_{заг.}$	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	$A1_2O_3$	SiO_2	S	P
1.	50,10	71,07	0,45	0,67	0,55	0,64	26,04	0,011	0,027
2.	56,87	80,74	0,45	0,41	0,58	2,01	13,83	0,045	0,049
3.	52,41	74,11	0,68	0,54	0,52	0,57	22,52	0,017	0,026

Результати досліджень хімічного, фазового та гранулометричного складу хвостів збагачення і розкривних порід показали, що вони складаються з зерен рудних і нерудних мінералів і їх зростків. Основний залізовмісний мінерал в них − гематит, а нерудні мінерали залізистих кварцитів представлені кварцом і силікатами заліза. Такий склад відходів дозволяє зробити припущення про можливість їх застосування в металургійному переділі як залізо- і кремнійвмісних складових шихтових матеріалів.

Термодинамічний аналіз системи «Fe-Si-O-C». При використанні в шихті для сплавів кремнію залізної руди або залізистих кварцитів випереджальним є розвиток процесу плавлення шихти, а не відновлення. Діюча технологія виплавки феросиліцію передбачає використання в шихті кварциту, коксу і металевого заліза (стружки). Доцільно введення в шихту губчастого заліза, яке одержують прямим відновленням [16]. Загальне окускування подрібнених матеріалів шихти для виплавки феросиліцію може змінювати кінетичні умови протікання реакцій загального відновлення

оксидів заліза і кремнію і співвідношення ланок у відомих схемах механізму реакцій відновлення [17].

В системі «Si - O» відомі хімічні сполуки SiO_2, Si_2O_3, Si_3O_4 і SiO. При нормальних умовах стабільним є SiO_2 і SiO. Залежності зміни енергії Гіббса реакцій утворення SiO при взаємодії кремнію в різному агрегатному стані з киснем від температури описується виразом (Дж/моль) [18]:

$$Si_T + O_2 = SiO_{2T},\ \Delta G^0_{298\text{-}1640K} = -883500 - 12{,}56 \lg T + 219{,}7T, \quad (5.6)$$

$$Si_T + O_2 = SiO_{2T},\ \Delta G^0_{640\text{-}1640K} = -932500 - 12{,}77 \lg T + 250{,}3T, \quad (5.7)$$

$$Si_x + O_2 = SiO_{2T},\ \Delta G^0_{2000K} = -917800 - 17{,}38 \lg T + 256{,}6T. \quad (5.8)$$

Схематично процес одержання феросиліцію може бути описаний реакцією

$$SiO_2 + 2C + xFe = [Si]_{xFe} + 2CO\ ,\quad K_{Si} = a_{Si} \cdot P^2_{CO}\ , \quad (5.9)$$

де a_{si} - активність кремнію в насиченому вуглецем розчині Fe-Si-$C_{нас}$. Змінення енергії Гіббса останньої реакції при сталій температурі і тиску визначається активністю кремнію в сплаві, яка є функцією концентрації кремнію в феросиліцію.

Для анализу фазових перетворень в системі «Fe-Si-O-C» враховують наступні реакції:

- відновлення SiO_2 вуглецем до $SiO_{газ}$:

$$SiO_2 + C_т = SiO_г + CO, \qquad \lg k_{5.10} = \lg (P_{Si0} \cdot P_{co}); \quad (5.10)$$

- ввідновлення SiO_2 карбідом кремнію до $SiO_{газ}$:

$$2SiO_2 + SiC = 3SiO_г + CO, \qquad \lg k_{5.11} = \lg (P^3_{Si0} \cdot P_{co}); \quad (5.11)$$

- відновлення SiO_2 вуглецем до SiC:

$$SiO_г + 2C_T = SiC + CO, \qquad \lg k_{5.12} = \lg (P_{co} / P_{Si0}); \quad (5.12)$$

- взаємодія SiO_2 и C $[Si]_{Fe}$ з утворенням $SiO_г$:

$$SiO_2 + [Si]_{Fe} = 2SiO_г, \qquad \lg k_{5.13} = \lg (P^3_{Si0}); \quad (5.13)$$

- взаємодія $SiO_г$ з $SiC_т$ з одержанням Si, розчиненого в залізі:

$$SiO_г + SiC = 2[Si]_{Fe} + CO, \qquad \lg k_{5.14} = \lg (P_{co} / P_{Si0}); \quad (5.14)$$

- відновлення Si з $SiO_г$ вуглецем з одержанням кремнію, розчиненого в залізі:

$$SiO_г + C = [Si]_{Fe} + CO,\ \ lgk_{5.15} = lg\,(P_{co} / P_{SiO}). \qquad (5.15)$$

Відомо, що оксиди заліза легко відновлюються як вуглецем і його монооксидом, так і окисом кремнію, кремнієм і його карбідом. Відновлення оксидів заліза і його силікатів завершується при Т <1500 К, що свідчить про їх нестійкості. Практично неможлива і взаємодія заліза з SiO_2. При температурах виробництва стійкі тільки розчини кремнію в залізі і силіциди FeSi і Fe_2Si_5. Силіциди заліза легкоплавкі і в рідкому стані повністю розчинні. Фізико-хімічні властивості таких розплавів змінюються порівняно монотонно і залежать тільки від концентрації кремнію і температури. У всьому діапазоні концентрацій їх можна характеризувати активністю кремнію.

В електричних печах виплавляють феросиліцій різних марок з вмістом кремнію 18-50 і 60-95%. Виплавляють феросиліцій з рудної шихти, до складу якої входять кварцити, які містять більше 95% SiO_2, менше 0,02% P_2O_5 і якомога меншу кількість шлакоутворюючих домішок (глинозему). В якості відновника при виплавці 45% і 75%-го феросиліцію застосовують металургійний коксик шматками розміром 10-25 мм [19], який повинен відповідати таким вимогам: вміст сірки <2,0%, золи <10,5%; вологи <10%.

Так як після переробки розкривних порід, залізистих кварцитів і інших відходів виробництв отримуємо концентрат з високим вмістом кремнію і заліза, доцільно вивчити можливість їх використання для отримання феросиліцію. Автори роботи [17] використовували для отримання феросиліцію хвости збагачення залізистих кварцитів Ново-Криворізького гірничозбагачувального комбінату. Застосування хвостів збагачення залізистих кварцитів при виплавці феросиліцію дозволяє, завдяки відсутності в шихті сталевої стружки, отримувати в сплаві в два-три рази менше шкідливих для сплаву домішок (марганцю, хрому, титану, міді та ін.), що дуже важливо для підвищення якості електротехнічних та інших сталей.

Для визначення оптимальних умов відновлення заліза та інших компонентів з бідних руд та відходів металургійних виробництв, були

проведенні термодинамічні розрахунки умов утворення можливих компонентів для обраних систем, також окремо були проведені термодинамічні розрахунки можливості відновлення заліза та кремнію з розкривних порід та залізорудного концентрату Криворізького басейну окремо та при комплексному знаходженні їх в шихті з використанням програми для термодинамічних розрахунків HSC Chemistry 5.0 для отримання цільового продукту, такого як низькокремністий феросиліцій (ФС10) [20-23]. При дослідженні використовували розкривні породи і магнетитові концентрат хвостів збагачення Криворізького басейну, хімічний склад зазначений в таблиці 5.8.

Проаналізовано можливість утворення карбідів і силіцидів в залізо-вуглецевих системах. У системах SiO_2-Fe_3C-C, SiO-Fe_3C-C, SiO_2-Fe_3C-FeO-C ймовірність початку утворення силіцидів заліза змінюється в наступній послідовності Fe_3Si > Fe_5Si_3 > FeSi > Si (рис. 5.7, 5.8). Знайдена закономірність пояснюється збільшенням в силіциді частинок легковідновного Fe, яке відновлюється легше, в порівнянні з Si.

Таблиця 5.8. Хімічний склад вихідних матеріалів, %

З'єднання	Fe_2O_3	FeO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	P	S
Концентрат хвостів збагачення	58.11	28.22	8.94	-	0.68	1.68	-	-	-
Розкривна порода	48.7	2.2	46.1	0.47	-	0.15	0.075	P_2O_5 0.066	0.016

Проведено розрахунки рівноваги системи «метал-шлак-газ». У табл. 5.9, 5.10 наведені розрахункові рівноважні значення активності компонентів. З використанням програми HSC Chemistry 5.11 розрахунком встановлено можливі з'єднання в рівноважному стані (табл. 5.10).

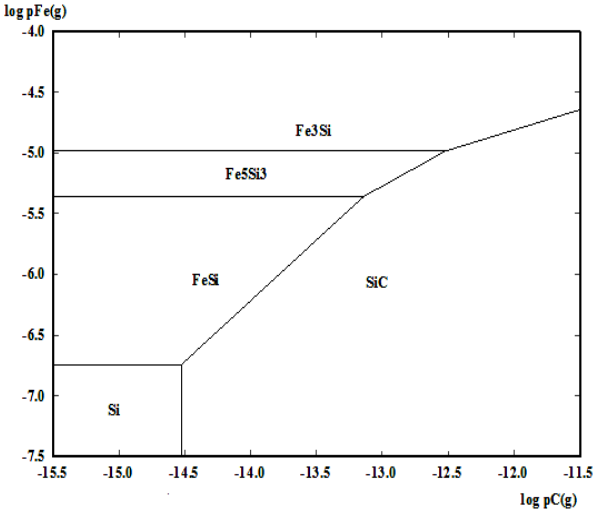


Рисунок 5.7 – Діаграма фазової стабільності сполук системи *Si-Fe-C* при температурі 1500˚С

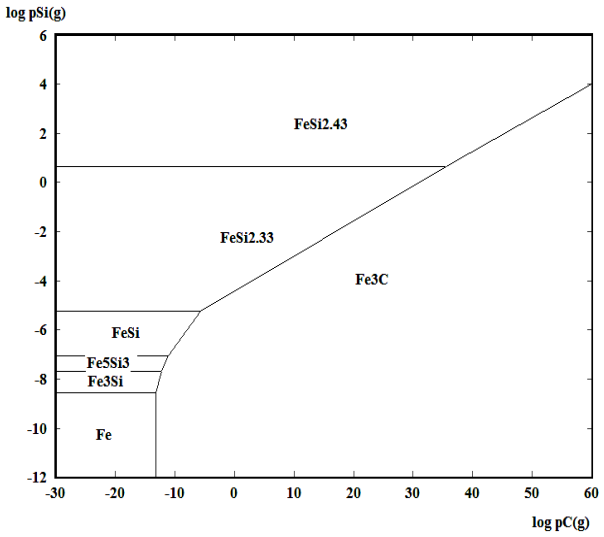


Рисунок 5.8 – Діаграма фазової стабільності сполук системи *Si-Fe-C* при температурі 1500˚С

Таблиця 5.9. Рівноважний значення активностей елементів металевої системи

T, ^{0}C	Fe	A1	Si	Mn	Mg	Ca	P	S	C	O
1300	-0.25	-4.51	-1.97	-3.84	-5.52	-8.59	0.315	-3.12	1.194	-5.44
1400	-0.25	-3.53	-1.77	-3.81	-4.31	-6.96	0.197	-4.00	1.029	-5.28
1500	-0.25	-3.12	-1.60	-3.80	-3.40	-5.75	0.079	-4.77	0.874	-5.12
1600	-0.24	-2.99	-1.46	-3.79	-2.68	-4.80	-0.02	-5.45	0.739	-4.98
1700	-0.24	-2.92	-1.32	-3.78	-2.07	-4.06	-0.12	-6.04	0.621	-4.86

Таблиця 5.10. Рівноважні значення активностей з'єднань шлакової системи

T, K	FeO	$A1_2O_3$	SiO_2	MnO	MgO	CaO	P_2O_5
1300	-4.91	-2.64	-1.92	-4.66	-0.82	-2.62	-27.6
1400	-4.99	-2.83	-2.78	-5.06	-0.42	-1.83	-27.6
1500	-5.05	-3.89	-3.53	-5.40	-0.23	-1.35	-27.5
1600	-5.11	-5.31	-4.21	-5.71	-0.14	-1.07	-27.5
1700	-5.16	-6.70	-4.83	-6.0	-0.11	-0.93	-27.5

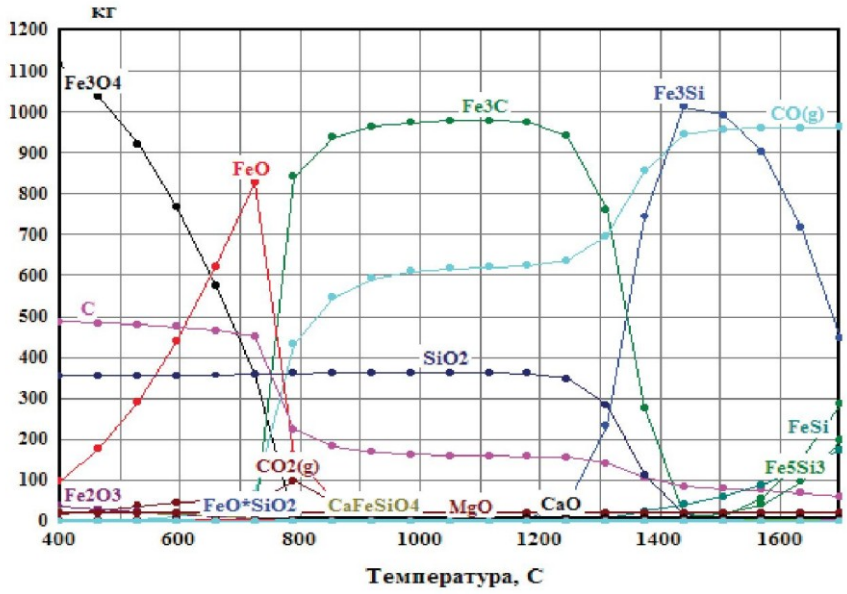


Рисунок 5.9. Рівноважний розподіл компонентів системи «метал-шлак-газ» при отриманні низькокремністого феросиліцію

Під час взаємодії компонентів шихти при нагріванні вуглець і кремній реагують між собою з утворенням карбіду кремнію. Цей карбід кремнію при контакті з проміжними залізистими шлаками відновлює залізо. Спрощений механізм участі основних складових розкривної породи (вуглецю та кремнезему) при використанні в шихті флюсуючих добавок можна представити у вигляді наступних реакцій:

$$3C_{шл} + SiO_{2шл} = SiC + 2CO \quad - 579{,}4 \text{ МДж}; \qquad (5.16)$$

$$3FeO + SiC = 3Fe + CO + SiO_2 + 122{,}8 \text{ МДж}; \qquad (5.17)$$

$$FeO + SiC = FeSi + CO \quad + 141{,}6 \text{ МДж}; \qquad (5.18)$$

$$SiO_2 + 2\,CaO = Ca_2SiO_4 \quad + 72 \text{ МДж}. \qquad (5.19)$$

Механізм відновлення заліза вуглецем коксу і утворення силіциду кремнію можна представити у вигляді реакцій:

$$3\,FeO + 3\,C = 3\,Fe + 3CO - 480{,}3 \text{ МДж}; \qquad (5.20)$$

$$FeO + SiO_2 + 3\ C = FeSi + 3\ CO - 758{,}7\ МДж. \qquad (5.21)$$

На основі проведеного розрахунку матеріального балансна вихідної сировини визначили кількісний склад рівноважних фаз, які утворюються при відновленні вище зазначеної вихідної сировини (рис. 5.7- 5.9). Розраховано, що для отримання 1 т сплаву необхідно 269,68 кг розкривної породи, 98,79 кг вуглецьмісного і 1150,96 кг залізовмісного матеріалу.

Проведення термодинамічного моделювання з використанням програми HSC Chemistry 5.0 в інтервалі температур 1000-1800ºС показало, що вже при температурі близько 1020-1050ºС майже повністю відновлюється залізо і кремній і утворюється значна частина сплаву (Fe_3Si), паралельно спостерігається утворення шлакової фази, що містить ряд складних компонентів $Ca_3Si_2O_7$, $FeSiO_3$, $Ca_2Al_2SiO_7$ та інших і незначна кількість окислу залізу та кремнію залишаються у шлаковій фазі.

При дослідженні процесів відновлення розкривної породи в інтервалі температур 1000-1800ºС перші частки сплаву утворюються на початку взаємодії компонентів і при подальшому збільшенні температури йде перерозподіл елементів заліза та кремнію у сполуках Fe_3Si – FeSi − Fe_5Si_3, у шлакову фазу переходять утворені при процесі відновлення складні сполуки (Fe_2SiO_4, $Ca_2Al_2SiO_7$, $FeSiO_3$).

При спільному відновленні розкривної породи і магнетитового концентрату Криворізького басейну при початкових температурах взаємодії компонентів системи утворюється Fe_3Si. Зі збільшенням температури не спостерігається подальших перетворень системи, це свідчить про завершеність процесу.

Аналіз хімічного, фазового та гранулометричного складу хвостів збагачення і розкривних порід показав, що основним залізовмісним мінералом є гематит, нерудні мінерали представлені кварцом і силікатами заліза. Значний вміст заліза в хвостах збагачення дозволяє отримати

концентрат з масовою часткою заліза − від 66,51 до 67,46%, а SiO_2, що міститься в розкривній породі в межах 15-45%, становить інтерес для повернення у виробництво в якості кремнійвмісного компонента шихти при отриманні феросиліцію .

Аналіз поведінки елементів і з'єднань обраних вторинних матеріалів на підставі розрахованих рівноважних значень активностей і рівноважного розподілу компонентів при відновленні вуглецем в інтервалі температур 1200-1800°С, підтверджує доцільність використання розкривних породи і хвостів збагачення в якості замінників кварциту і залізної стружки при отриманні низькокремністого феросиліцію. При цьому показано, що отриманий сплав містить мінімальну кількість домішок, але слід зазначити при цьому декілька збільшену витрату коксику.

5.4 Експериментальні дослідження високотемпературних відновлювальних процесів при застосуванні вторинних залізовмісних матеріалів

Лабораторні дослідження фізико-хімічних закономірностей комплексного відновлення заліза проводили на термогравіметричній установці проточного типу з автоматичною реєстрацією зміни маси зразка по ходу процесу й періодичним визначенням CO_2 і H_2O в газах, що відходять. Температурний інтервал досліджень становив 1173 – 1373˚С. Нижній рівень температури забезпечував можливість газифікації в ході комплексного відновлення використовуваних вуглецевих матеріалів; верхня межа відповідала звичайним температурам промислового одержання залізної губки.

Відновленню піддавали шихти на основі Fe_2O_3 (ч. д. а.) і магнетитові концентрати глибокого збагачення зі вмістом $Fe_{заг}$ = 70,4 %, змішаних з деревним вугіллям, чистим графітом і торфом активованим (твердий залишок після піролізу торфу в інтервалі температур 293 – 1373 К). Відношення С/О в

шихтах становило 0,25. Газоподібними відновниками служили CO і H_2. Результати досліджень впливу температури на кінетику комплексного відновлення гематиту за участю С і деревного вугілля представлені в табл. 5.11. Аналіз результатів досліджень показав, що з ростом температури ступінь участі деревного вугілля у видаленні кисню з оксидів заліза зростала.

Отриманні дані комплексного відновлення за участю водню й різних типів твердого відновника (табл. 5.12) свідчать про підвищення швидкостей комплексного відновлення заліза в потоці водню, що пов'язане з дифузійно-хімічними перевагами H_2- H_2O перед C-CO_2, а також про високу реакційну здатність активованого торфу.

Таблиця 5.11. Вплив температури на ступінь участі С і деревного вугілля при комплексному відновленні

Температура, К	Відновлення Fe_2O_3 деревним вугіллям		Відновлення магнетитового концентрату деревним вугіллям	
	ω_3	ω_3	ω_3	ω_3
1173	27	73	13	87
1273	39	61	22	78
1373	41	51	31	69

Витрата аргону 150 $см^3$/хв, $\omega_{заг}$ = 100%

Таблиця 5.12. Вплив типу вуглецевого відновника на кінетику комплексного відновлення при 1273 К

Вид вугілля	Гематит			Магнетитовий концентрат		
	Час повного відновлення, хв.	ω_{H_2}, %	ω_3, %	Час повного відновлення, хв.	ω_{H_2}, %	ω_3, %
Деревне вугілля	17	55,6	44,4	25	66,9	33,1
Графіт	21	48,5	51,5	32	60,5	39,5
Торф активований	16	52,8	47,2	27	63,1	36,9

З метою вивчення кінетики відновлення огрудкованих залізовмісних відходів не прожареним активованим торфом була почата спеціальна серія експериментів, у якій магнетитові окатиші засипали шаром активованого торфу, гріли в режимі «термоудару» до 1273 К. Активований торф містить 20% вологи, 10% летучих та 70% твердого залишку. Нагрівання шихти приводило до практично одночасного розвитку в реакційній зоні процесів піролізу торфу і металізації окатиша. Процес прямого відновлення окатишів не прожареним торфом при цьому трансформувався в комбіноване відновлення твердим вуглецевим залишком і леткими продуктами піролізу торфу. Маса торфу вибиралася з урахуванням повного занурення в нього окатиша, об'єму реактора й створюваного в ньому летучими максимального тиску. Попередні досліди показали, що за час прогріву шихти до 1273 К окатиш встигав відновитися на 7-8 %; при цьому термічному розкладанню піддавалося вже ~ 40 % вихідної маси торфу. При цьому тиск у реакторі зростав до деякої межі; ступінь участі летких торфу в процесі видалення кисню з оксидів підвищувався. Як наслідок, тривалість відновлення до ступеня 80 % скорочувалася в 1,6 рази в порівнянні з дослідами у відкритому реакторі.

Дослідження відновних процесів були проведені на установці з безперервною автоматичною реєстрацією зміни ваги досліджуваних шихтових наважок в діапазоні температур до 1500˚С. Склад розкривної породи: заліза (~ 57 %), в основному у вигляді Fe_2O_3, і SiO_2 (~22,5 %). Для порівняння показників відновлюваності проводили експерименти з чистим оксидом заліза Fe_2O_3. В якості відновників використовували газове вугілля, кокс, бурий і деревний вугілля, активовану органічну масу.

При температурі 1000˚С варіювали вагу залізовмісного матеріалу в шихті і кількості $C_{тв}$ (кількість відновника перераховувалася на вміст вуглецю, необхідного для утворення оксидів CO_2 або CO). При співвідношенні C/O в шихті, рівному 0,25, швидкість процесу була невеликою і за 20 хвилин ступінь відновлення склала близько 45%.

Збільшення С/О до 0,75 значно прискорило швидкість процесу і за 15 хвилин ступінь відновлення склала 100%. Швидкість відновлення чистого Fe_2O_3 і оксидів заліза розкривної породи при однаковому співвідношенні С/О була практично однаковою, з невеликим випередженням відновлення чистого Fe_2O_3 (7-10 %).

Дослідження впливу типу твердого відновника на кінетику процесу (активована органічна маса, деревне і газове вугілля) показало, що невеликі переваги, навіть відносно деревного вугілля, має активована органічна маса. Однакові швидкості процесу відновлення оксидів з розкривної породи досягнуті для торфу активованого при t = 1000˚С, для деревного вугілля при t = 1100˚С.

Проведені досліди по відновленню розкривної породи торфом активованим в умовах високих температур (~1700˚С) показали, що в таких умовах можна отримати сплав із вмістом кремнію до 14 %.

На печі опору Тамана моделювали процес рідкофазного відновлення залізовмісних розривних порід Криворізького басейну. У моделюючих експериментах вуглець був винесений з безпосереднього контакту з оксидною частиною шихти. Шихту розміщували шарами по висоті реактора: на дно - шар дрібних уламків вуглецевих електродів завтовшки близько 5 мм, вище шар коксику заданої фракції і на нього наважку розкривної породи фракцією 5-10 мм. При витримці в печі з температурою 1300˚С упродовж 60 хвилин із застосуванням коксика фракцією 1-3 мм досягнута міра відновлення оксидів приблизно 52 %, а при витримці 70 хвилин при тій же температурі, але із застосуванням коксика фракцією 5-10 мм ступінь відновлення складала приблизно 35 %.

Для умов приведеного нестаціонарного процесу відновлення подрібнення вуглецевого відновника збільшує поверхню коксу, по якій стікає рідка оксидна частина залізовмісної шихти. При зростанні поверхні коксика, на якій протікає реакція, росте також протяжність змоченого периметра

коксу в зоні реагування (висота шару коксика), відповідно зростає поверхня відновника, на якій протікає реакція.

З використанням програми "Тера" виконано розрахунок рівноважного розподілу компонентів між шлаком, металом і газом в умовах вуглецевотермічного відновлення. Склад шихти в розрахунках був близьким до складу криворізьких окислених залізистих кварцитів − розкривної породи, % мас: 52,49 % Fe_2O_3 19,22 % SiO_2, 28,28 % С. Температурний інтервал 800-2000 К, кількість вуглецю задавали на повне відновлення оксидів заліза і кремнію.

Як показали розрахунки, шлакова фаза може містити моносилікат заліза, Fe_3O_4 і SiO_2. При температурах 800-900 К процес починається з відновлення Fe_2O_3 до Fe_3O_4 і супроводжується появою FeSi, що підтверджує реалізацію процесу відновлення через первинне шлакоутворення. При температурі 1200 К відбувається повне відновлення заліза з шлакового розплаву, шлак збагачується SiO_2, а відновлене залізо з вуглецем утворює карбід заліза Fe_3C. Відновлення SiO_2 може проходити при температурах вище 1750 К за рахунок вуглецю карбіду заліза і вуглецю шихти з утворенням Fe_5Si_3 (рис. 5.10).

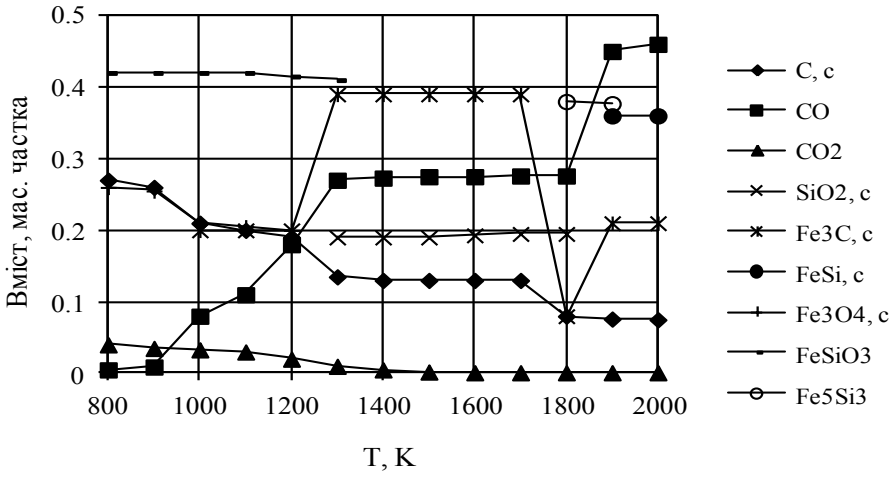


Рисунок 5.10. Залежність рівноважної концентрації компонентів від температури (кількість вуглецю для повного відновлення)

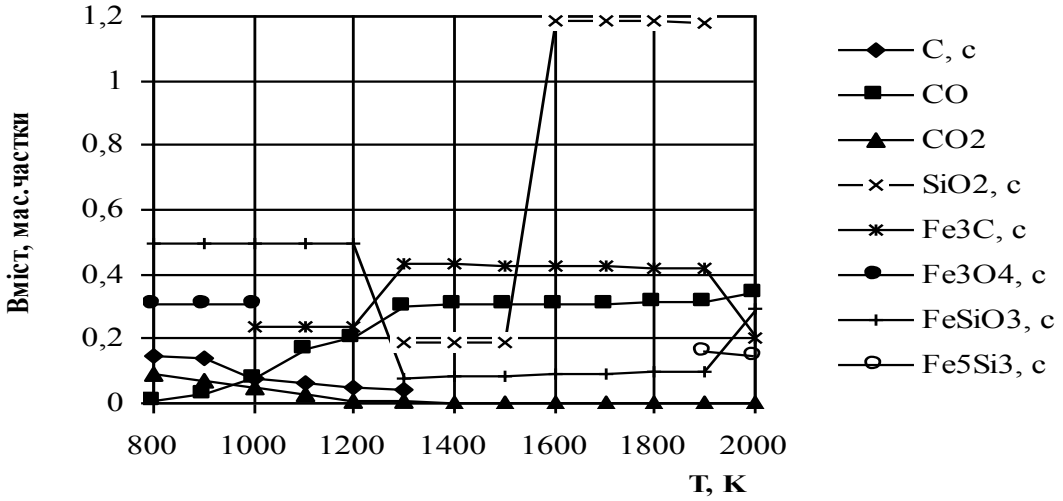


Рисунок 5.11. Залежність рівноважної концентрації компонентів від температури (кількість вуглецю в два рази менша за стехіометричну)

При температурах вище 1800 К SiO_2 практично повністю відновлюється з переходом кремнію в металевий розплав і утворенням FeSi. Атомна доля заліза на перших етапах процесу досягає високих значень і мало змінюється надалі. Наряду цим в сумі nSi+nC+nFe зменшується відношення nC/nSi і nFe/nSi, що може бути пов'язано із заміщенням вуглецю кремнієм. Процес відновлення може бути представлений схемою: випереджаюче відновлення заліза з отриманням металу, насиченого вуглецем до складу, що відповідає карбіду Fe_3C.

Присутність в металі заліза, як розчинника і хімічного реагенту, і вуглецю, як відновника, значно покращують відновлення кремнію, тому вже на ранніх стадіях процесу, метал інтенсивно збагачується кремнієм.

Зменшення вуглецю в шихті в два рази в порівнянні із стехіометрією істотно змінює рівноважний розподіл компонентів між фазами (рис. 5.11). Вуглець практично повністю витрачається до температури 1200 К, що супроводжується появою Fe_3C. У шлаковому розплаві до 1900 К є присутніми $FeSiO_3$ і SiO_2. У металі утворюється Fe_5Si_3, що супроводжується витратою вуглецю карбіду заліза відновлення SiO_2. У оксидній фазі, що

залишилася, кисень перерозподіляється між залізом і кремнієм, що супроводжується зростанням рівноважної концентрації моносилікату заліза. Рівноважний склад металу вище 1900 К включає Fe_5Si_3 і Fe_3C.

5.5 Розробка технологічних рекомендацій підготовки та застосування залізовмісних шламів

Створення ефективної технології підготовки залізовмісних шламів як сировини для доменного і сталеплавильного виробництв, що відповідає вимогам переділів за фізичними властивостями і хімічним складом, є нерозв'язним завданням в рамках низькотемпературного процесу. З одного боку, необхідно дрібнодисперсним відходам вологістю до 35% надати транспортабельність, сипкість, необхідний гранулометричний склад; з іншого − видалити шкідливі технологічні домішки, такі як надмірна вологість і мастила, домішки цинку, лугів та ін. Одночасне вирішення цих питань може бути досягнуто при комплексному застосуванні механічних способів попередньої підготовки шламів і наступної термообробки огрудкованих відходів металургійного виробництва. Таким чином, для отримання металізованої сировини з високими якісними характеристиками необхідно проведення наступних технологічних операцій: підготовка залізовмісних шламів по гранулометричному складу і вологи; усереднення залізовмісних шламів для зниження коливання за хімічним складом; додаткове введення в залізовмісні відходи вуглецьвмісного матеріалу.

Ефективним способом попередньої підготовки залізовмісних шламів, що забезпечує отримання окускованої сировини необхідної якості, є змішування і усереднення за допомогою формування штабеля вологих залізовмісних шламів із заданою кількістю вуглецьвмісного модифікатора − торфа активованого. Використання торфа активованого дозволяє досягти не тільки отримання транспортабельного і сипкого матеріалу, а й ліквідувати дефіцит відновника в залізовмісних відходах. Фізико-хімічні характеристики

торфа активованого представлені в таблицях 5.13 і 5.14.

Таблиця 5.13. Фізико-хімічна характеристика торфа активованого

Технічний аналіз, %				Q^r, МДж/кг	Сухий беззольний стан						
					Елементний склад (daf), %					$Q_б^{daf}$ МДж/кг	Q_i^{daf} МДж/кг
W^r	A^d	S_t^d	V^{daf}		S	C	H	N	O		
47	16,0	0,3	69,0	8,92	0,4	58,8	6,1	1,3	33,4	24,16	22,69

Таблиця 5.14. Хімічний склад золи торфа актививованого, %

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O+Na_2O
37,9	5,5	2,41	55,6	0,63	1,5

З метою визначення оптимального співвідношення шламів і торфу активованого були приготовлені суміші наступного складу (%): 90/10, 80/20, 70/30. Гранулометричний склад свіжо приготованих сумішей, визначений ситовим методом, наведено в таблиці 5.15.

Збільшення частки торфу активованого в суміші призводить до підвищення вмісту фракцій більше 10 мм і менше 5 мм при зниженні вмісту фракції 5-10 мм.

Таблиця 5.15. Гранулометричний склад шламо-торф'яних сумішей

Співвідношення шламів та ТА, %	Вміст фракції, %		
	+10 мм	10 – 5 мм	- 5 мм
90/10	29,0	18,0	53,0
80/20	30,0	15,0	55,0
70/30	32,0	10,0	58,0

Важливими технологічними характеристиками сумішей є насипна щільність і кут природного укосу. Результати визначення насипної щільності шламів тривалого зберігання і шламо-торф'яних сумішей наведені в таблиці 5.16.

Таблиця 5.16. Характеристики сумішей

Вміст торфа в суміші, %	10,0	20,0	30,0
Насипна маса, т/м^3	1,70	1,53	1,22
Кут природного укосу, град	35	37	39

Результати досліджень показали, що зі збільшенням вмісту торфу активованого в суміші її насипна маса монотонно зменшується при деякому підвищенні кута природного укосу. Слід зазначити, що надмірне зниження насипної маси не можна вважати доцільним. Вміст торфу активованого в суміші зі шлаками ЦВС робить істотний вплив на хімічний склад підготовлених відходів. Збільшення вмісту торфу активованого в суміші з 10 до 30% призводить до зниження вмісту заліза з 46,7 до 40,6%. Усереднений хімічний склад шламо-торф'яної суміші при дослідній кількості торфу активованого (10%) наведено в таблиці 5.17. Аналіз фізико-хімічних властивостей шламо-торф'яної суміші дозволив визначити найбільш ефективний спосіб її оґрудкування, а саме формування гранул в брикетуючому пристрої типу шнекового процесу.

Таблиця 5.17. Усереднений хімічний склад шламо-торф'яної суміші

Хімічний склад, %							
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	Fe	Mn	MnO	CaO
9,46	1,47	52,1	13,2	46,7	0,29	0,37	7,58
MgO	P	P_2O_5	S	в.п.п.	K_2O	C	W^d
1,08	0,052	0,119	0,1	11,7	0,09	12,2	25,0

Дослідження по брикетуванню дозволили визначити огрудкувальні властивості суміші. Встановлено, що без введення сполучного отримання міцних сирих брикетів, що витримують навантаження при транспортуванні і завантаженні в агрегат для термічної обробки не можливо. Для отримання брикетів, що відповідають вимогам подальшого їх переділу необхідно вводити сполучні. Вибір виду сполучного визначається виходячи з вимог

подальшого переділу збрикетованих відходів, основними з яких є: забезпечення необхідної міцності при відновленні; інтенсифікація процесу відновлення. З досліджених матеріалів (вапно, цемент, розчин силікату натрію) в якості сполучного був обраний останній.

Виходячи з даних науково-технічної документації силікат натрію не схильний до руйнування при 400-500^0 С. У той час як гідрат окису кальцію і силікати кальцію, що містяться в цементі руйнуються і зв'язка втрачає міцність при нагріванні. Крім того, при використанні силікату натрію в якості сполучного інтенсифікуються процеси вуглецетермічного відновлення і спікання, що дозволяє проводити ці процеси при більш низькому температурно-тепловому рівні. Оптимальна витрата силікату натрію, що дозволяє забезпечити необхідні властивості міцності сирих брикетів, становить 5% від маси шламо-торф’яної суміші. Аналіз отриманих результатів свідчать про можливість отримання металізованої сировини необхідної міцності з залізовмісних шламів ЦВС.

На підставі проведених досліджень визначені основні технологічні параметри процесу металізації підготовлених залізовмісних шламів: температура термічної обробки 1150-1170^0 С; час термічної обробки − період виділення газоподібних продуктів прямого відновлення заліза; атмосфера в агрегаті при отриманні металізованої сировини − без окислювача по відношенню до металевого заліза; охолодження, сухе або вологе гасіння.

При виборі агрегату для термічної обробки шламо-торф’яної суміші або брикетів з неї, крім урахування результатів проведених досліджень процесу їх металізації, враховували можливість здійснення безконтактного нагрівання матеріалу і газового теплоносія, утилізацію газоподібних продуктів вуглецетермічного відновлення і простоту конструкції агрегату. В даний час для отримання металізованого продукту в твердому стані з шламо-торф’яної суміші або брикетів, найбільший інтерес на наш погляд викликає агрегат безперервного вуглецетермічного відновлення.

При отриманні металізованої сировини в твердому стані (процес безперервного вуглецетермічного відновлення) підведення тепла зовнішнього обігріву здійснюють через вогнетривку цеглу і шар відновника з вапняком до залізооксидної серцевини. Використовували прямокутний перетин шахти, причому довжина її в кілька разів перевищувала ширину. Надалі пропонувалося створення установок типу коксової батареї, тобто набору прямокутних шахт з топками між ними. Даний агрегат, не дивлячись на те, що має резерви для поліпшення техніко-економічних показників (допалення продуктів газифікації твердого відновника, утилізація теплоти відхідних газів) потребує доопрацювання в плані вдосконалення технології і підвищення техніко-економічних показників процесу металізації.

Для утилізації брикетів, виготовлених з шламо-торф'яної суміші з отриманням металу в рідкому стані, на наш погляд, може бути використана так звана «Вагранка».

5.6 Дослідження впливу заміни залізорудного концентрату залізною рудою «СУХА БАЛКА» при одержанні агломерату основністю 1,6

5.6.1 Планування експерименту по визначенню раціональних технологічних параметрів процесу спікання при виробництві агломерату заданого складу та характеристик міцності.

Спікання агломераційних шихт виконували у відповідності з трьох факторним планом експерименту Бокса-Бенкіна (центральне композиційне ортогональне планування другого порядку для трьох факторного експерименту). Це потребує встановлення областей визначення всіх факторів та інтервалів варіювання: різниця максимального і мінімального значень кожного фактора в натуральному вигляді.

Для одержання рівнянь, що описують залежність міцності і металургійних властивостей агломерату, заданої за умовою технічного завдання основністю 1,6, з максимальним залученням до складу шихти

залізної руди і мінімальним вмістом залізорудного концентрату, в якості факторів обрано:

- співвідношення залізна руда / залізорудний концентрат (Р / К) (X_1);
- вміст флюсу (вапняку) (І) (X_2);
- вміст палива (коксику) (Т) (X_3).

Таким чином, значення індексу на удар від співвідношення вмісту руди і концентрату, вмісту флюсу і палива описується в кодованому вигляді рівнянням:

$$\mathbf{У = 88 + 0{,}64313X_1 + 1.15625X_2 - 0{,}3126X_3 + 1{,}375X_1X_2 - 1{,}3388X_1X_3 + 0{,}1875X_2X_3 - -0{,}2006X_1^2 + 1{,}0762X_2^2 - 1{,}1381X_3^2}$$

Значення індексу на удар від співвідношення вмісту руди і концентрату, вмісту флюсу і палива описується в натуральному вигляді поліномом:

$$\text{ІнУ} = 88 + 0{,}64313[(\text{Р/К}-6)/3] + 1.15625[(\text{И}-20)/5] - 0{,}3126[(\text{Т}-7)/1] + + 1{,}375[(\text{Р/К}-6)/3]\,[(\text{И}-20)/5] - 1{,}3388[(\text{Р/К}-6)/3]\,[(\text{Т}-7)/1] + 0{,}1875[(\text{И}-20)/5]\,[(\text{Т}-7)/1] - - 0{,}2006[(\text{Р/К}-6)/3]^2 + 1{,}0762[(\text{И}-20)/5]^2 - 1{,}1381[(\text{Т}-7)/1]^2$$

де Р/К – співвідношення руда/концентрат, И – вміст вапняку, %, Т – вміст палива, %. Виходячи з одержаного полінома, який є математичним описом впливу вапняку, палива та співвідношення руда/концентрат, можлива якісна цього впливу. Найбільший вплив має кількість вапна та співвідношення руда/концентрат. На основі отриманих даних побудовано залежності індексу на удар від різних факторів.

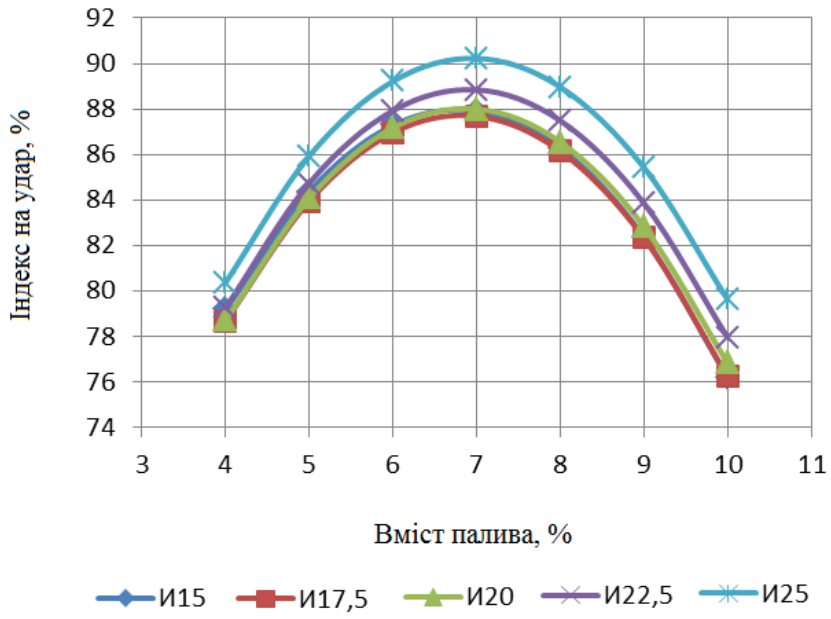


Рисунок 5.12. Залежність індексу на удар (ІнУ) від співвідношення руда:концентрат (Р/К) та кількості вапняку (И) при кількості палива (Т=7%)

Максимальна міцність досягається при 6,8 - 7% палива. При низькій основності (кількість вапна И-15%) максимум індексу на удар 87,92%, при підвищенні вапна до 17,5 слідує незначне зниження максимуму до 87,69% при подальшому підвищенні вапна міцність зростає, досягаючи 90,23% (кількість вапна - 25%).

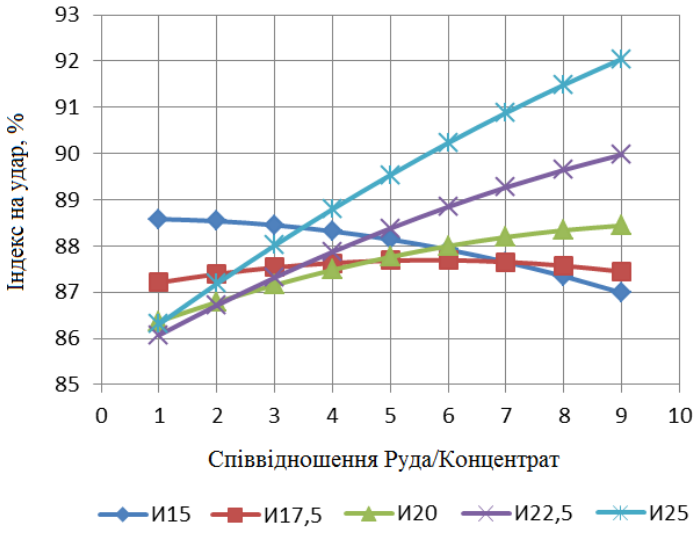


Рисунок 5.13. Залежність індексу на удар (ІнУ) від співвідношення руда/концентрат (Р/К) та вмісту вапна (И) при вмісті палива,% (Т=7)

Виходячи з оцінки даних рис 5.13 раціональним є значення вмісту палива 7%. При низькому вмісті кількості вапна (низькій основності) підвищення заміни концентрату рудою негативно впливає на характеристики міцності агломерату, міцність знижується з 88.58% до 86.98%. При кількості вапна 17,5% заміна рудою концентрату не робить істотного впливу на значення індексу на удар (ІнУ). Починаючи зі значення вмісту вапна − 20% спостерігається позитивний вплив підвищення ступеня заміни концентрату рудою.

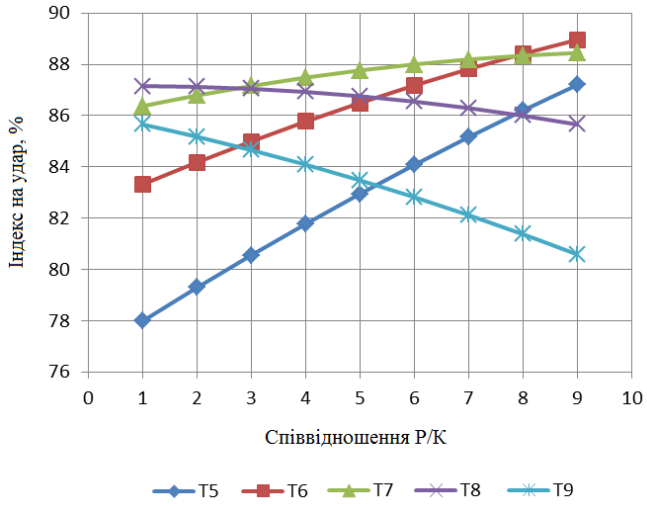


Рисунок 5.14. Залежність індексу на удар від співвідношення руда:концентрат і кількості палива при кількості вапняку (И=20%)

Для варіанту із середнім значенням вмісту вапняку, основність на рівні 1.6. При низькому вмісті палива спостерігаємо підвищення міцності агломерату при підвищенні заміни концентрату рудою з 77.98% до 87.19%. При вмісті палива 7-8% помітного впливу підвищення частки заміни рудою концентрату на міцність (ІнУ) не відзначено. При підвищенні вмісту палива вище 8% спостерігаємо негативний вплив заміни концентрату рудою.

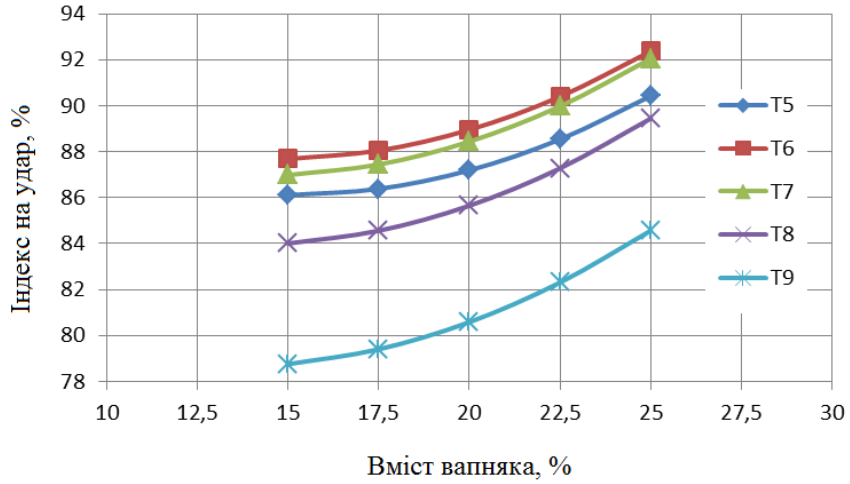


Рисунок 5.15. Залежність індексу на удар від кількості палива та вапняку при співвідношенні руда:концентрат (Р/К=9)

Виходячи з даних рисунка 5.14, де спостерігається максимальна міцність при максимальній заміні концентрату рудою і максимальній основності, раціональним є співвідношення кількості руда/концентрат Р/К, яке дорівнює 9. Міцність підвищується у всьому діапазоні вмісту вапняку. При низькому вмісті палива (5%) спостерігається підвищення міцності з 86,11% до 90,42%. При такому співвідношенні Р/К (9:1 - максимальна заміна концентрату рудою) максимальна міцність 92,37% досягається при вмісті палива 6-7%. Подальше підвищення вмісту палива призводить до зниження міцності агломерату.

Таким чином комплекс одержаних даних по моделюванні впливу кількості вапняку (И), коксового дріб'язку (Т), та співвідношення «руда/концентрат» (Р/К) при постійному вмісті звороту та колошникового пилу показав: заміна концентрату на руду у вихідній аглошихті у співвідношенні Р/К в інтервалі 4-9 для одержання агломерату основністю 1,6 досягається при вмісті палива 6-7%, вапняку 20-25%.

5.6.2 Експериментальні дослідження спікання дослідного агломерату заданої основності.

Дослідні спікання агломерату проводили в лабораторії кафедри [24,25]. Для проведення досліджень по визначенню ефективності заміни частини концентрату залізною рудою родовища «СУХА БАЛКА» були використані такі шихтові матеріали: залізна руда, залізорудний концентрат, коксовий дріб'язок, вапняк, зворот. Шихта для кожного спікання розраховувалася на отримання агломерату основністю 1,6 од.

Спікання проводили в наступній послідовності. Агломераційну шихту попередньо зволожували до заданої вологості та огрудковували в лабораторному барабанному огрудковувачі. Виставляли розрідження під колосниковою решіткою на рівні 400 - 450 мм. вод. ст. Маса шихти для одного спікання становила 3 кг. Маса шихти, що завантажувалась в агломераційну чашу становила 2-2,2 кг (залишки – гарнісаж барабану окомковувачу). Далі протягом 1 хвилини проводили запалювання шихти продуктами спалювання суміші газу і повітря з температурою 1100°С. Під час спікання вели контроль температури газів, що відходять, розрідження під колосниковою решіткою та швидкості фільтрації. Величину показників фіксували кожної хвилини. Спікання завершували тоді, коли температура відхідних газів досягала максимуму, а потім починала знижуватися. На основі одержаних даних можливе прогнозування основних параметрів спікання дослідного агломерату. Отримання агломерату заданої основності та властивостей здійснюється при крупності вапняку та твердого палива в межах 0-3мм, крупність залізорудного концентрату до 0,1 мм, залізна руда використовувалась без розсіву за фракціями, вологість шихти 7 - 8%, витрата твердого палива на процес 6 - 8%. Основні параметри спікання та досягнуті результати наведені у таблиці 5.18.

Таблиця 5.18. Результати лабораторних спікань дослідних агломератів при заміні частини концентрату залізною рудою родовища «Суха балка»

Співвідношення Руда/Конц.	Час процесу, хв	Час початку зростання температури газів, що відходять, хв	$T_{макс}$, °С, газів що відходять	Початкове розрідження, мм вод ст.	Розрідження максимальне, мм вод ст.	Питома продуктивність, кг/(м^2·год.)	ІнУ, %	Вміст коксу, %	Витрата вапняку, %
3	12,5	8	545	440	550	1,136	86,5	7	25
3	14	11	525	400	450	1,2284	91,5	7	15
3	13	9,5	510	420	500	1,2172	87	8	20
3	14,5	11	495	420	480	1,0831	85,5	6	20
6	16	11,5	360	380	470	0,892	91	8	25
6	13	10	525	350	400	1,2035	90,5	6	25
6	14	9,5	410	400	470	1,0535	85	8	15
6	14,5	9,5	370	420	470	1,0625	85,5	6	15
6	15	10,5	350	370	420	0,971	88	7	20
9	15,5	11,5	380	300	420	1,1095	90,5	7	25
9	15,5	11,5	365	450	550	1,0363	89	7	15
9	13,5	10,5	425	450	520	1,1279	84,5	8	20
9	16	12	420	470	520	1,002	89	6	20

Аналіз результатів спікання показує, що значного впливу на міцність дослідного агломерату заміна концентрату рудою не має. Однак при співвідношенні руда/концентрат 9:1 збільшується час, при якому досягається максимальна температура газів що відходять, що може бути пов’язано зі зміненням порозності шару шихти при використанні більш крупних частинок залізної руди. Це загалом сказалось і на величині питомої продуктивності процесу. В наведених експериментах висота шару шихти була в межах 290-300 мм. Максимальне розрідження може бути рекомендоване на рівні 500-520 мм вод.ст.

Для уточнення отриманих показників необхідні подальші дослідження по визначенню характеру структурних складових дослідного агломерату при зміні складу вихідної шихти та інших технологічних параметрів процесу агломерації.

5.6.3 Аналіз одержаних результатів дослідних спікань агломерату основністю 1,6.

У процесі агломерації стабільна структура спека створюється завдяки зовнішнім і внутрішнім джерелам теплоти, що визначають формування зв'язок між зернами і ступінь кристалізації агломерату. Як відзначено в роботах [26, 27] важливу роль в процесі зміцнення спека грають реакції в твердих фазах, продукти яких визначають розвиток рідкофазного спікання, кінцевий мінералогічний склад агломерату і його металургійні властивості. Аналіз ймовірних твердо фазових з'єднань показує, що вони утворюються в результаті реакцій між залізовмісними оксидами і порожньою породою матеріалів, що спікаються.

Число контактів між цими оксидами, є найбільш істотним фактором, що визначає вихід продукту в результаті реакцій у твердій фазі. Найбільш важливими компонентами, які беруть участь у формуванні структури агломерату є: CaO, MgO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, Fe_3O_4, MnO і мінерали, які утворюються на базі цих компонентів. Реакції в твердих фазах при агломерації відбуваються в зоні підігріву шихти. Завдяки швидкому підйому температури в цій зоні тривалість твердо фазної взаємодії мала. Кількість твердо фазного продукту визначається площею контакту цих компонентів. Хімічна спорідненість реагуючих речовин в даному випадку є необхідною умовою. Так, наприклад, при спіканні гематитових руд фаяліт може бути отриманий тільки в відновлювальної атмосфері після відновлення гематиту, оскільки гематит в окислювальному атмосфері не реагує з кремнеземом. В складній системі агломераційної шихти можуть відбуватись реакції з утворенням силікатів кальцію, феритів кальцію силікатів заліза, залізо кальцієвих олівінів. Авторами [27] виконані термодинамічні розрахунки та встановлено, що з розглянутих реакцій, які можуть протікати в суміші шихтових матеріалів, найбільш вірогідною є реакція утворення однокальцієвого фериту і двухкальцієвого силікату. Утворення в твердій фазі залізокальцієвих олівінів і фаяліта малоймовірно.

Ці відомості визвали інтерес при розгляді фазових складових, які утворюються при формуванні агломерату. Нами під час виконання роботи оцінку якості та металургійних властивостей агломерату здійснювали на основі результатів аналізу зразків агломерату, який відбирали по висоті шарів утвореного спеку. Виходячи з одержаних даних, вміст CaO, SiO_2 зростає при збільшенні відстані від поверхні спеку. Вигоряння вуглецю коксу при просуванні зони спікання донизу збільшує кількість порожньої породи, яка містить ці оксиди і які розчиняються в утвореному розплаві при його русі вниз спеченого матеріалу. CaO утворює легкоплавкі з'єднання з SiO_2, MgO та Fe_2O_3 за рахунок чого виникає агломераційний розплав, що зумовлює залежність вмісту цих компонентів від вмісту CaO. Для вмісту сірки та фосфору існує тісний зв'язок зі вмістом CaO та FeO , що відповідає загально прийнятим відомостям по термодинамічним залежностям процесу знесірчення.

Аналіз показав, що для високо основного агломерату характерною є значна неоднорідність мінералогічного складу в блоках спеченого агломерату при досить однорідному хімічному складі. Треба відмітити, що на процес мінералоутворення крім складу агломераційної шихти впливає газодинаміка шару, що спікається. Цим може бути обумовлено утворення неоднорідності мінералогічного складу в блоках агломерату, на що звертали увагу автори [28].

Слід відзначити, вплив основності розглядався [28] при освоєнні технології виробництва високоосновного агломерату для умов ЧМК. Автори показали, що при збільшенні основності досягається збільшення холодної міцності за рахунок значного зменшення в агломераті кількості крихкого скла, утворення ферито-кальцієвої зв'язки з кальцієвих олівінів. Зростання CaO у складі агломерату сприяє перетворенню двухкальцієвого силікату у трьох кальцієвий силікат, який не має фазових перетворень зі збільшенням об'єму і не приводить до руйнування агломерату. Основною мінеральною фазою агломерату є ферити кальцію, яку виконують функцію зв'язки, що

забезпечує високу механічну міцність. При підвищенні основності зменшується кількість одно кальцієвих і збільшується кількість двухкальцієвих феритів. Збільшення кількості коксу в шихті приводить до підвищення теплового рівня у спікаємому шарі , що підвищує швидкість перетворення Fe_2O_3 до Fe_3O_4 та далі до FeO. Однак в дійсності у процесі спікання вміст FeO та Fe_2O_3 при збільшенні основності зменшується за рахунок взаємодії оксидів з оксидами кальцію. В роботі [29] автори допускають виникнення в окремих мікро об’ємах глобулярних виділень металевого заліза, яке може утворитись при значному підвищенні основності агломерату.

З іншого боку, підвищення основності агломерату. З цим пов’язано зниження витрати коксу на процес. Це обумовлено деяким зниженням температурного рівня процесу спікання за рахунок підвищення швидкості процесу мінералоутворення, що є характерним для спікання високо основних агломераційних шихт [30, 31]. З іншого боку, зниження температурного рівня процесу привело до зменшення вмісту FeO в агломераті в середньому на 1,3%.

Важливим фактором забезпечення високої механічної міцності готового агломерату є степінь кристалізації зв’язки. Кількість скла зменшується в нижніх шарах спеченого агломерату в порівнянні з верхніми шарами (71,8-96,2%). Степінь кристалізації зв’язки пов’язана зі швидкістю охолодження агломераційного спеку при фільтрації повітря: швидкість у верхньому шарі завжди вища ніж у нижніх шарах.

Механічну міцність агломерату у холодному стані визначали по виходу дрібниці фракції 0-5 мм при випробуванні в барабані. Високоосновний агломерат має високу холодну міцність у порівнянні з з агломератом меншої основності. Агломерат з нижньої частини спеченого агломерату має значно вищу механічну міцність, ніж агломерат з верхньої частини спеченого агломерату. Тісний зв'язок та визначальний вплив на механічну міцність має степінь кристалізації зв’язки. Одержані дають характеристику холодної

міцності агломерату, яку він має при перевантаженнях, транспортуванні. Важливе значення має механічна міцність агломерату при завантаженні у доменну піч при нагріві та при відновленні – гаряча міцність.

Стосовно до офлюсовані агломерату експериментально встановлено негативний вплив присутності гематиту і скла на його гарячу міцність. Гематит при нагріванні в відновлювальної атмосфері змінює питомий об'єм, збільшуючи внутрішню напругу, і руйнується внаслідок анізотропії відновлення. Скло зберігає крихкість аж до 600-700^0 С, коли стає пластичним і релаксує напруги. Таким чином, присутність скла шкідливо позначається не тільки на холодній, але і на гарячій міцності агломерату. Вплив інших факторів на гарячу міцність досліджено поки недостатньо. Є дані про те, що масивні литі структури агломерату, отриманого при підвищеній витраті твердого палива, що забезпечують високу холодну міцність, не дають високої гарячої міцності. У ФРН, Швеції, Японії віддають перевагу пористим мало оплавленим агломератам, структура яких допускає хоча б мінімальні взаємні переміщення структурних складових під дією внутрішніх напружень. Досліди показали, що такі агломерати з 5-10% FeO володіють так званої гнучкою структурою, яка обумовлює підвищену гарячу міцність. Підвищення гарячої міцності агломерату є предметом досліджень у багатьох країнах світу. Відновлюваність агломерату, як це було показано в дослідженні К.К. Шкодіна, пов'язана в основному з поверхнею пір, доступних газу-відновника. У невеликому ступені на відновлюваність впливає і мінералогічний склад агломерату. Зокрема, відновити події знижується, якщо в агломераті присутні важковідновні фази: фаяліт Fe_2SiO_4, Са-олівін, браунмілерит $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ і скло. Відновлюваність офлюсованого агломерату змінюється зі збільшенням основності по екстремальній залежності. Максимум відновлюваності відноситься до агломерату основності $CaO + SiO_2$ = 1,4-1,5. Як показав досвід, відновлення офлюсованого агломерату в даний час відповідає сучасним вимогам доменної технології. Температура початку розм'якшення в відновлювальній

атмосфері агломератів основністю 0,5-0,7 і 2-4 становить відповідно 1100-1150, 1050-1100 і 1200-1250°С. Мінімальна температура початку розм'якшення відповідає максимальній кількості скла в агломераті основністю 0,5-0,7, так як скло, яке не має фіксованої точки плавлення, розм'якшується в широкому інтервалі температур.

В роботі [32] автори висловлюють думку про те, що на їх погляд традиційні способи вдосконалення технології доменної плавки − зниження витрати коксу і підвищення продуктивності − в значній мірі вичерпані. У їх числі найбільш значущі: вміст заліза в шихті, використання добавок до дуття (природний газ), нагрівання дуття в повітронагрівачах і ін. Найбільш перспективним способом, на погляд авторів, є підвищення якості залізорудної сировини і коксу. Важливим моментом в удосконаленні технології доменної плавки є використання математичного моделювання доменного процесу, яке дозволяє вивчати вихідні параметри доменної плавки (витрата коксу; продуктивність; ступінь використання відновного потенціалу газу; температурні поля шихти і газу, в тому числі тривимірні лінії рівних ступенів відновлення) при зміні вхідних параметрів (параметри дуття; параметри шихти, включаючи розподіл по радіусу і окружності; профіль печі та ін.) без промислових випробувань. Автори пропонують використання наступний підхід до вирішення практичних завдань: лабораторні дослідження на експериментальних установках з визначенням якісних характеристик залізорудної сировини і коксу, аналітичне дослідження за допомогою математичних моделей, дослідно-промислові та промислові випробування. В цій роботі [32] для вивчення впливу на ефективність доменної плавки обрано такі показники якості - відновлюваність і механічна міцність агломерату.

Як показано в [33], відновлюваність агломерату визначається мінералогічним складом, структурою і пористістю огрудкованих матеріалів. Ці фактори в свою чергу залежать від основності агломерату, яка також впливає на його відновлюваність, причому цей вплив має складний характер.

При переході від неофлюсованого агломерату до офлюсованого до основності CaO/SiO_2 = 1,2-1,6 відновлюваність істотно поліпшується; з ростом основності вона знижується, потім знову зростає. Пористість матеріалів в значній мірі визначає його відновлюваність. Пористість промислових агломератів змінюється в залежності від різних факторів від 25 до 45% при широкому діапазоні розмірів пор [34].

У процесі агломерації стабільна структура спека створюється завдяки зовнішнім і внутрішнім джерелам теплоти, що визначає формування зв'язок між зернами і ступінь кристалізації агломерату. Важливу роль в процесі зміцнення спека грають реакції в твердих фазах, продукти яких визначають розвиток рідкофазного спікання, кінцевий мінералогічний склад агломерату і його металургійні властивості [35]. Аналіз ймовірних твердофазних з'єднань показує, що вони утворюються в результаті реакцій між залізовмісними оксидами і порожньою породою матеріалів, що спікаються. Число контактів між цими оксидами, є найбільш істотним фактором, що визначає вихід продукту в результаті реакцій у твердій фазі. Найбільш важливими компонентами, які беруть участь у формуванні структури агломерату є: CaO, MgO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, Fe_3O_4, MnO і мінерали, які утворюються на базі цих компонентів. Реакції в твердих фазах при агломерації відбуваються в зоні підігріву шихти. Завдяки швидкому підйому температури в цій зоні тривалість твердо фазної взаємодії мала. Кількість твердофазного продукту визначається площею контакту цих компонентів. Хімічна спорідненість реагуючих речовин в даному випадку є необхідною умовою. Так, наприклад, при спіканні гематитових руд фаяліт може бути отриманий тільки в відновлювальній атмосфері після відновлення гематиту, оскільки гематит в окислювальній атмосфері не реагує з кремнеземом. Термодинамічний підхід має особливе значення в складних системах при агломерації, коли інтенсифікація процесу і якість агломерату залежать від первинного твердофазного з'єднання з низькою температурою плавлення, що забезпечує перехід в рідкофазне спікання. З розглянутих реакцій, які можуть протікати в

суміші шихтових матеріалів, найбільш вірогідною є реакція утворення однокальцієвого фериту і двухкальцієвого силікату. Мінералогічний склад офлюсованих агломератів наведено в таблиці 5.19.

Таблиця 5.19. Мінералогічний склад офлюсованих криворізьких агломератів (по Е. Вегману)

Основність	Витрата вуглецю	Минералогічний склад, %					
		Магнетит і вюстит	Гематит	Кварц	Залізо кальцієві олівіни та скло	Силікати	Ферити кальцію
1,26	5	53,33	11	10,5	14,8	5,37	сліди
1,29	17	67,73	4,1	1,21	21,02	5,84	сліди
1,36	8	62,51	1,1	0,22	7,5	23,6	3,75
1,56	4	48,14	27,23	6,05	4,75	11,22	2,61
1,64	4	47,2	24,53	5,9	5,0	9,48	7,80
2,13	8	44,23	0,12	-	3,14	29,83	11,08

При зміненні основності характерним є виділення силікатів кальцію серед олівінів в якості окремої фази. Вапно, що введено в шихту утворює значну кількість силікатів кальцію , тому починається кристалізація двухкальцієвого силікату у вигляді окремої фази. Тому кількість силікатів кальцію зростає, а кількість залізо кальцієвих олівінів зменшується. Для високо основних агломератів характерним є наявність трьох кальцієвого силікату. Заміна двухкальцієвого силікату, який не схильний до фазового перетворення, позитивно впливає на міцність агломерату.

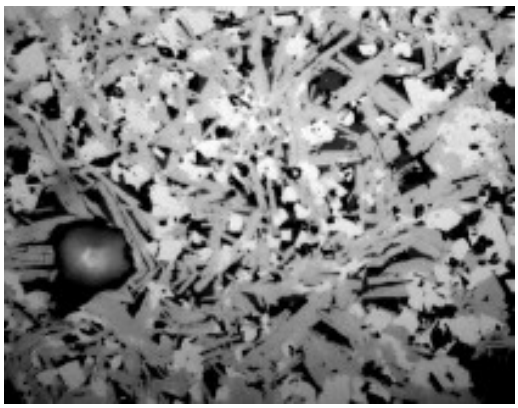
Методами петрографічного аналізу визначали за допомогою оптичного мікроскопу Neophot-21 у відбитому світлі фазовий склад дослідного агломерату, одержаного при заміні залізорудного концентрату залізною рудою. Для аналізу були відібрані з зразка агломератів, одержаних з заміною залізорудного концентрату залізною рудою від мінімальної заміни до максимальної. Введення у склад агломераційної шихти 30% залізної руди не змінило характеристику міцності агломерату. Однак у мікроструктурі скло фази з’явились дрібні кристали феритної фази, які утворились при

охолодженні залізо силікатного розплаву. Міцність агломерату забезпечувала скло фаза, яка була армована голчатими кристалами фериту.

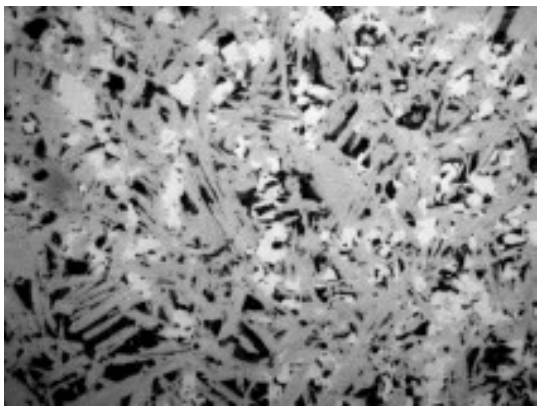
Збільшення у складі аглошихти заміни концентрату рудою помітно змінювало мінералоутворення агломерату. Макроструктура складалась з магнетиту, фериту та незначної кількості скло фази. Пластинчасті кристали фериту контактували з магнетитом та ставали основною зв'язкою рудних зерен. Кількість залишкового розплаву у вигляді скло фази проявлялась біля феритних кристалів.



Рисунок 5.16. Мікроструктура офлюсованого агломерату при заміні 30% концентрату залізною рудою. Магнетит – біле, скло фаза – сіра, голчаті кристали ферита – світло-сірі (відбите світло, ×500)



а



б

Рисунок 5.17. Мікроструктура офлюсованого агломерату при заміні 60% концентрату залізною рудою (а), при заміні 90% концентрату рудою (б).

Магнетит – біле, скло фаза – сіра, голчаті кристали ферита – світло-сірі (відбите світло, ×500)

У дослідному основному агломераті основною фазовою складовою є магнетит, в наявності ферити кальцію та силікати кальцію. Виділення магнетиту спостерігаються у вигляд зерен, які мають форму багатогранників або скелетних виділень у скло фазі. Силікатна зв’язка утворюється у вигляді залізистого скла та має невелику кількість кальцієвих силікатів. При підвищенні основності до 1,3 в структурі агломерату з’являються ферити кальцію, які знаходяться між зернами магнетиту. Зростання міцності агломератів здійснюється за рахунок заміни в їх складі силікатних зв'язок на феритні.

Можливим поясненням встановленого позитивного впливу заміни концентрату залізною рудою може бути пов’язано з хімічним складом залізної руди родовища «СУХА БАЛКА», яка містить оксид алюмінію та оксид магнію. Оксид алюмінію сприяє утворенню алюмосилікоферит. Кількість магнетиту зменшувалась, оскільки він витрачався на утворення алюмосилікоферит. Крім того, при кристалізації магній входить в гратки двухкальцієвого силікату та запобігає поліморфному перетворенню $\beta 2CaO \cdot SiO_2 \rightarrow \gamma\ 2CaO \cdot SiO_2$, що впливає на міцність агломерату.

ВИСНОВКИ

1. Аналіз літературних даних показав, що залізовмісні металургійні шлами в основному застосовуються як додаткові шихтові матеріали при виробництві агломерату, хоча розробляються й освоюються й інші способи утилізації даного виду відходу. Показана термодинамічна можливість й реалізація процесів відновлення при електролізі води, досліджені процеси відновлення окислених руд у водних розчинах електролітів при низьких температурах нижче 90^0C із здобуттям магнітної фази. Встановлено, що оборотна вода є електролітом і має достатній потенціал для проведення процесу відновлення гематиту при електрохімічній дії без додавання електролітоутворюючих компонентів.

2. Показано, що процес магнетизуючого відновлення гематиту відбувається при одночасному протіканні декількох процесів: прямого відновлення іонів Fe^{3+} до Fe^{2+} атомарним воднем на залізному катоді, електровідновленням і каталітичною дією іонів Fe^{2+}, що з'являються в електроліті при розчиненні матеріалу сталевого анода. Дослідження показали можливість застосування процесу електролізу для проведення магнетизації окислених залізних руд. Важливе значення при цьому набуває вплив конструкційних особливостей експериментальних реакторів на результати відновлення гематиту до магнетиту; вплив матеріалів, з яких виготовляють електроди - анод та катод; вплив зміни електричних параметрів та складу електроліту на процес магнетизації.

3. Проведена термодинамічна оцінка можливості використання техногенних відходів в якості вихідної сировини для отримання напівпродукту, придатного для використання у сталеплавильних процесів. Моделюванням фізико-хімічних особливостей перетворення в системі «шлак-метал-газ» визначені умови отримання металізованого продукту з залученням техногенних відходів.

4. Шлами ЦВС за фізичними властивостями і хімічним складом не відповідають вимогам, що пред'являються аглодоменного і сталеплавильних переділами і не можуть бути використані при виробництві чавуну і сталі без попередньої підготовки і високотемпературної обробки з отриманням міцної оґрудкованої сировини. Встановлено, що при механічному змішуванні вологих залізовмісних шламів з модифікуючою добавкою − торфом активованим, транспортабельність суміші і необхідну для відновлення вмісту вуглецю в ній досягається при введенні у вологі шлами 10-20% торфу активованого. Попереднє змішування шламів з відстійника з торфом активованим виробляють рудногрейферним краном, з подальшою пошаровим укладанням суміші в штабель, де здійснюється усереднення суміші і її вилежування. Остаточне змішування з введенням попередньо усередненої суміші сполучного проводять в двохвалкових шнекових змішувачах типу Крок-38 продуктивністю 45 $м^3$/годину.

5. Розглянуто загальні закономірності і механізм процесу агломерації залізної руди з урахуванням перетворень, що протікають при спіканні і за участю компонентів гетерогенних систем. Виходячи літературних даних, зміна основності агломерату призводить до різкої зміни його мінералогічного складу - підвищується масова частка феритів ($CaO·2Fe_2O_3$, $CaO·Fe_2O_3$, $2CaO·Fe_2O_3$) і силікатів кальцію ($CaO·SiO_2$, $2CaO·SiO_2$) знижується частка гематиту, магнетиту і вюститу. Силікати кальцію починають утворюватися при основності агломерату близько 0,5, потім їх вміст безперервно зростає до 20-30% в залежності від складу порожньої породи. Утворення фаяліта і інших залізокальцієвих олівінів в міру підвищення основності агломерату сповільнюється і при основності близько 2,5 вони зникають, так як кремнезем зв'язується в силікати кальцію. Ферити кальцію починають з'являтися при основності агломерату близько 1,5, потім їх утворення безперервно збільшується і при основності близько 5,0 їх може бути в агломераті 20-40%. З 990^0С в агломераційної шихті інтенсивно утворюється фаяліт.

6. У дослідному агломераті основною фазовою складовою є магнетит, в наявності ферити кальцію та силікати кальцію. Силікатна зв'язка утворюється у вигляді залізистого скла та має невелику кількість кальцієвих силікатів. При підвищенні основності до 1,3 в структурі агломерату з'являються ферити кальцію, які знаходяться між зернами магнетиту. Зростання міцності агломератів здійснюється за рахунок заміни в їх складі силікатних зв'язок на феритні.

7. Отримання агломерату заданої основності та властивостей здійснюється при крупності вапняку та твердого палива в межах 0-3 мм, крупність залізорудного концентрату до 0,1 мм, залізна руда використовувалась без розсіву за фракціями, вологість шихти 7 - 8%, витрата твердого палива на процес 6 - 8%.

8. Аналіз результатів спікання показує, що значного впливу на міцність дослідного агломерату заміна концентрату рудою не має. Однак при співвідношенні руда/концентрат 9/1 збільшується час при якому досягається максимальна температура газів що відходять, що може бути пов'язано зі зміненням порозності шару шихти при використанні більш крупних частинок залізної руди. Це загалом сказалось і на величині питомої продуктивності процесу. В наведених експериментах висота шару шихти була в межах 290-300 мм. Максимальне розрідження може бути рекомендоване на рівні 500-520 мм вод.ст.

9. Можливим поясненням встановленого позитивного впливу заміни концентрату залізною рудою може бути пов'язано з хімічним складом залізної руди родовища «СУХА БАЛКА», яка містить оксид алюмінію та оксид магнію. Оксид алюмінію сприяє утворенню алюмосилікоферит. Кількість магнетиту зменшувалась, оскільки він витрачався на утворення алюмосилікоферит. Крім того, при кристалізації магній входить в гратки двухкальцієвого силікату та запобігає поліморфному перетворенню $\beta 2CaO \cdot SiO_2 \rightarrow \gamma\ 2CaO \cdot SiO_2$, що впливає на міцність агломерату.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Бондаренко СВ. Комплексное использование минерально-сырьевых ресурсов горно-обогатительных комбинатов Украины. / С.В. Бондаренко, В.В. Моисеенко, Г.Н. Бондаренко// Вопросы химии и химической технологи. - 2003. - Вып. №5. - С. 29-32.

2. Долгова Т.І. До вирішення проблеми переробки лежалих хвостів хвостосховищ Кривбасу. / Т.І. Долгова, Н.А. Сметана // Науковий вісник НГУ. - № 7-8. - 2010. - С. 92-96.

3. Євтехов В.Д. Розробка технологи збагачення залізовміщуючих відходів Валявкінського техногенного родовища. // В.Д. Євтехов, К.В. Ніколаєнко, В.В. Філенко, І.О. Білеко // Вісник КТУ. Технічні науки. - Вип. 25. - 2010.

4. Бондаренко Г.Н. Использование отходов горно-обогатительных комбинатов Кривбасса для получения железорудных концентратов и строительных материалов. / Г.Н. Бондаренко, Т.Н. Галич, Л.П. Скородумова // Комплексное использование руд черных металлов. Тематический отраслевой сборник. - 1975. - С. 80-83.

5. Євтєхов В.Д. Техногенні поклади Кривбасу як комплексна мінеральна сировина / В.Д. Євтєхов, І.А. Федорова // Матеріали другої науково-практичної конференції «Техногенно-екологічна безпека регіонів як умова сталого розвитку України». - Львів: Товариство "Знання" України. - 2002. - С. 29-30.

6. Евтехов Е.В. Влияние условий складирования хвостов на качество техногенных железных руд Криворожского бассейна. / Е.В. Евтехов // Геолого-мінералогічний Вісник КТУ. - №1(11). - 2004. - С. 31-39.

7. Барышников В.Г. Вторичные материальные ресурсы черной металлургии. Т. 2. Шлаки, шламы, отходы обогащения железных и марганцевых руд, отходы коксохимической промышленности, железный купорос. // В.Г. Барышников, А.М. Горелов, Г.И. Папков и др. - Москва: Экономика, 1986. - 344 с.

8. Евтехов В.Д. Минералого-технологическое обоснование повторной переработки тонкозернистых отходов обогащения гематитовых руд Криворожского бассейна. / В.Д. Евтехов, С.Э. Кирносов, Т.В. Беспояско // Геолого-мінералогічний вісник. - № 1 (15). - 2006. - С. 61-65.

9. Alan Matthews. Magnetite forrnation by the reduction of hematite with iron under hydrothermal conditions. // American Mineralogist, Volume 6l, pages 927-932, 1976.

10. Hybrit (Hydrogen Breakthrough Ironmaking Technology) Brochure. Available online: https://ssabwebsitecdn.azureedge.net/-/media/hybrit/files/hybrit_brochure.pdf (accessed on 28 April 2020)

11. H2FUTURE. Verbund Solutions GmbH. Available online: https://www.h2future-project.eu (accessed on 28 April 2020).

12. GrInHy. Green Industrial Hydrogen. Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH. Available online: https: //www.green-industrial-hydrogen.com (accessed on 28 April 2020).

13. ArcelorMittal. Hydrogen-Based Steelmaking to Begin in Hamburg. Available online: https://corporate.arcelormittal.com/media/case-studies/hydrogen-based-steelmaking-to-begin-in-hamburg (accessed on 28 April 2020).

14. Hydrogen Scaling Up. The Hydrogen Council. Available online: https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2017/11/Hydrogen-scaling-up-Hydrogen-Council.pdf (accessed on 28 April 2020).

15. European Commission. Energy Efficiency and CO_2 Reduction in the Iron and Steel Industry. Available online: https://setis.ec.europa.eu/system/files/Technology_Information_Sheet_Energy_Efficiency_and_CO2_Reduction_in_the_Iron_and_Steel_Industry.pdf (accessed on 28 April 2020).

16. Гасик М.И. Теория и технология производства ферросплавов: Учебник для вузов / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.И. Емлин. - М: Металлургия, 1988. - 784 с.

17. Чайченко А.А. Особенности восстановления оксидов железа при выплавке ферросилиция на брикетах из железистых кварцитов и газового угля. / А.А. Чайченко и др. // Сталь. - 1974. - №12. - С. 1099 - 1103.

18. Гасик М.И. Электрометаллургия ферросилиция / М.И. Гасик, В.Л. Зубов - Днепропетровск: Системные технологии, 2002. - 704 с.

19. Еднерал Ф.П., Филиппов А.Ф. Расчеты по электрометаллургии стали и ферросплавов. - М.: Металлургиздат, 1963. - 230 с.

20. Перескока В.В., Камкина Л.В., Анкудинов Р.В., **Стовба Я.В. (Мяновская Я.В.)**, Колбин Н.А. Распределение компонентов системы

«металл-шлак-газ» при получении низкокремнистого ферросилиция. // Системные технологии. - 2(85). - 2013. - С. 106-114. http://www.envirobiotechjournals.com/article_abstract.php?aid=8953&iid=259

21. Анкудинов Р.В., Камкина Л.В., **Мяновская Я.В.** Методика теоретического исследования условий фазовых равновесий в системе кремний-кислород-углерод. // Теория и практика металлургии. - №3-6. - 2015. - С. 5-7.

22. **Мяновська Я.В.,** Камкіна Л.В., Іващенко В.П., Анкудінов Р.В., Безшкуренко О.Г., Дворковий О.І. Дослідження впливу електрохімічної дії на відновлення гематиту у складі окислених залізистих кварцитів. // Теорія і практика металургії. - № 1 (118). - 2019. - С. 71-76.

23. Шихта для отримання низькокремнієвого феросиліцію: пат. на кор. модель 83042 Україна: МКП С22В 4/06; С22С 38/02. / Камкіна Л.В., Перескока В.В., Стогній Ю.Д., Колбін М.О., Пройдак Ю.С., Мішалкін А.П., **Стовба Я.В. (Мяновська Я.В.),** Сокур Ю.І. / № u201302334; заявл. 25.02.2013; опубл. 27.08.2013; Бюл. № 16. 3 с.

24. **Мяновська Я.В**., Пройдак Ю.С., Камкіна Л.В., Бабенко О.В., Колбін М.О. Фізико-хімічні основи і реалізація технології спікання агломерату основністю 1,6 з застосуванням руди родовища СУХА БАЛКА. // Теорія і практика металургії. - № 6. - 2018. - С. 81-92.

25. Розвиток залізорудної сировинної бази та залучення руди родовища «СУХА БАЛКА» до використання в агломераційному виробництві. /**Мяновська Я.В.,** Пройдак Ю.С., Камкіна Л.В., Анкудінов Р.В. // Матеріали Шостої міжнародної науково-практичної конференції «Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування: у 2 т.» 7–11 жовтня 2019 р., м. Трускавець. - К.: ДКЗ, 2019. - Т.1. - С. 76-82.

26. Ковалев Д.А. Теоретические основы производства окускованного сырья. / Ковалев Д.А., Ванюкова Н.Д., Иващенко В.П., Крикунов Б.П., Ягольник М.В., Бойко М.Н. - Днепропетровск: ИМА-пресс, 2011. - 476 с.

27. Исследование влияния процессов активации твердофазовых реакций на качество продукта и производительность при окусковании железорудных офлюсованных шихт. / Д.А. Ковалев, А.В. Бабенко, Н.Д. Ванюкова, М.В. Ягольник. // Сучасні проблеми металургії. – 2006. - Том 9. - С. 53-64.

28. Освоение производства високоосновного доменного агломерата на Череповецком металлургическом комбинате. А.Н. Пыриков, В.П. Невраев, А.Р. Жак, В.А. Хаустов // Сталь. - № 8. – 1989. - С. 4-7.

29. Исследование свойств агломерата с различной основностью. / А.И. Иванов., Л.В. Самойленко, О.Н. Горовая, А.Г. Найдовский и др. // Известия Вузов. Черная металлургия. - №1. - 1988. - С. 7-10.

30. Вегман Е.Ф. Теория и технология агломерации. - М.: Металлургия, 1974. –288 с.

31. Утков В.А. Высокоосновной агломерат. – М.: Металлургия. 1974. – 156 с.

32. Витькина Г.Ю. Исследование влияния металлургических характеристик железорудного сырья и кокса на эффективность доменной плавки. / Г.Ю. Витькина, А.Н. Дмитриев, Ю.А. Чесноков // Теплотехника и информатика в образовании, науке и производстве : сборник докладов II Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных (ТИМ’2013) с международным участием. Екатеринбург, 28–29 марта 2013 г. - Екатеринбург: УрФУ, 2013. - С. 28-34.

33. Якубцинер Н.М., Смирнов Ю.П., Шоленинов В.М. Оптимальная крупность компонентов агломерационной шихты при спекании мелких концентратов. // Труды Ленинградского политехнического института. - Изд-во: Металлургия. - 1964. - С. 168.

34. Плотніков В.В., Саітгареєв Л.В. Інтенсифікація агломераційного процесу за рахунок вдосконалення технології комбінованого огрудкування і завантаження шихти. // Вісник ПГТУ. - Вип 25. – 2018. - С. 41-46.

35. Reducing of CO_2 emissions in blast furnace process through decreasing of coke consumption and utilization of waste due to their mutual efforts towards production of self-reducing pellets. / Nataliia Vaniukova, Dmitrij Kovalyov, Anton Vaniukov, Alexander Vyskrebenets, **Yana Mianovska** // Pollution Research. – Vol. 37, Issue 3.- 2018. - P. 801-806. ISSN:0257-8050

Матеріали розділу опубліковані: [20], [21], [22], [23], [24], [25], [35].

РОЗДІЛ 6
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ, ОСОБЛИВОСТІ І РЕЗУЛЬТАТИ ОТРИМАННЯ ІННОВАЦІЙНИХ ТЕПЛОІЗОЛЮЮЧИХ СУМІШЕЙ НА ОСНОВІ ТЕХНОГЕННИХ МАТЕРІАЛІВ

6.1 Обґрунтування та розробка енергоефективного способу отримання теплоізолюючих матеріалів на основі лігніну и відходів виробництва вапна

Раціональне використання потенціалу корисних властивостей техногенних відходів різних виробництв є одним з найбільш ефективних напрямків розвитку екологічно чистих процесів виробництва металів. Вуглецевмісні матеріали рослинного походження є поновлюваною сировиною. Обмеженість запасів вуглеводнів стимулює розвиток технологій, що використовують альтернативні джерела сировини, до яких відноситься і рослинна біомаса. Виробництво інноваційних вуглецевмісних матеріалів з використанням біомаси для зменшення витрат непоновлюваних енергетичних джерел та застосування в енергоємних металургійних технологіях є на цей час актуальним завданням.

У представленій роботі основною метою є: наукове обґрунтування та розробка технології термічної переробки біомаси з отриманням вуглецевмісних матеріалів цільового призначення для переробки металургійних вторинних матеріалів, що ґрунтується вибором складу, співвідношень вихідних компонентів і умов проведення процесу випалу з урахуванням процесів фізико-хімічного взаємного реагування для зменшення викидів парникових газів, витрати непоновлюваних енергетичних джерел, підвищення якості металопродукції та ефективності високо температурних металургійних технологій

Результати досліджень, проведених в рамках виконання дисертаційної роботи, підтверджують раціональність використання спільної теплової обробки вихідних сумішей на основі техногенних відходів різного

походження, а притаманна технологічна гнучкість цього процесу дозволяє отримувати матеріали широкого спектра металургійного призначення. При цьому поновлювані вуглецевмісні матеріали рослинного походження є джерелом активного піролізного вуглецю. Техногенні відходи металургійного походження, в заданому кількісному співвідношенні перед проведенням спільної теплової обробки, формують при їх використанні в основних металургійних процесах шлакову фазу з необхідними фізико-хімічними властивостями.

Розробка складів, способів виробництва и використання дослідних матеріалів металургійного призначення базується на аналізі вихідних характеристик техногенних відходів и властивостях дослідного напівпродукту, які формуються під час сумісної теплової або відновлювально-теплової обробки декількох компонентів - відходів і регулюються за рахунок зміни як співвідношень вихідних компонентів, так і основних параметрів технологічного процесу їх отримання.

Використання відходів рослинної сировини, як необхідного компонента теплоізолюючих шлакоутворюючих матеріалів з очікуваним функціональним призначенням, обумовлені такими його властивостями, як джерело вуглецю і теплової енергії [1, 2, 3]. Ці властивості рослинних відходів, а також постійна можливість відновлення їх кількості, дозволяють підвищити ефективність застосування при виробництві різноманітних матеріалів для використання їх при виробництві сталі: шлакоутворюючі суміші для теплоізоляції сталі в ковшах і агрегатах, десульфурації, дефосфорації, розкислювання і навуглецювання сталі, захисні суміші в кристалізаторі машин безперервного литва сталевих заготівок, високоактивний відновник і в якості альтернативного виду палива. Аналіз теплової сторони цих процесів свідчить про можливість і доцільність повнішого використання паливної і теплової складових вторинних енергоресурсів відходів рослинного походження.

6.1.1 Характеристика і основні властивості вуглецевмісних відходів рослинного походження.

Технічний гідролізний лігнін (ТГЛ) є сумішшю речовин гідролітичного розпаду рослинних залишків. У нього входить негідролізована частина, власне лігнін, частина важко гідролізованих полісахаридів, редукуючі речовини, частинки смоли, віск, жири, зольні залишки, волога. Гранулометричний склад: (7–1мм) -20-34%; (1- 0,1мм) – 38-55%; (0,1–0,01мм) – 7-27%; менше 0,01мм – 2-13%. Елементарний склад ТГЛ : вуглець - 59-67%; водень - 5-8%; 30-35% O_2. При температурі вище 200^0C (150 - 700^0C) розкладається з виділенням горючих піролізних газів з утворенням в твердому залишку сажі піровуглецю. Завдяки розвиненій пористій структурі ТГЛ має яскраво виражені сорбційні властивості. Полідисперсна багатофазна система, здатна до структуризації при визначених влаговмісті і тиску пресування.

В якості основних вихідних компонентів-відходів залучали пиловидні відходи виробництва вапна, лігнін гідролізний, вуглецьвмісні відходи рослинного походження, шлами и пил газоочисних споруд сталеплавильного виробництва. На основі результатів експериментальних досліджень, проведених в лабораторних умовах, розроблено спосіб отримання шлакоутворюючих матеріалів шляхом сумісної відновлювально-теплової обробки шламів сталеплавильного виробництва, відходів виробництва вапна з обов'язковим включенням до вихідної суміші компонентів вуглецевмісного відходу рослинного походження [3-6].

За рахунок зміни основних параметрів сумісної теплової обробки отримано декілька видів шлакоутворюючих напівпродуктів, функціональне призначення яких спрямовано на формування високо основного шлаку для видалення з металу в конвертерній плавці сірки й фосфору, підвищення вмісту вуглецю в металі, а також для теплоізоляції металу у виливниці під час розливання металу. Для отримання необхідних фізико-хімічних

властивостей і робочих характеристик дослідних шлакоутворюючих матеріалів були розраховані співвідношення вихідних компонентів за вмістом CaO, C, Fe_xO_y. Основні технологічні параметри отримання вказаних дослідних матеріалів приведені у таблиці 6.1.

Таблиця 6.1. Склад та вміст піролізних газів процесів теплової обробки лігніну та отримання теплоізолюючої суміші на основі лігніну

Склад піролізного газу, %об.:	Лігнін		Фракція теплоізолюючої суміші (ТІС)	
	W^d=6,3%	W^d=28,6%	+0,5мм	-0,5мм
Водень	8,9	17,7	5,1	5,8
Метан	45,6	30,1	40,6	41,6
Оксид вуглецю	0,4	1,6	1,6	2,5
Двоокис вуглецю	26,0	2 7,7	39,2	30,6
Неграничні вуглеводні	1,7	1,9	0,5	0,9
Азот	13,1	11,9	6,9	9,2
Кисень	4,3	9,1	6,1	9,4
Теплота згорання газу, розрахункова, кДж/м^3	18000	13500	14900	16000

Дослідні матеріали отримані в лабораторній печі опору при температурах 800…1000^{0}C при недоліку кисню α = 0,5…0,9 протягом 10…20 хвилин. При випаленні лігніну в печі опору органічна частина розкладається з виділенням газоподібних летких та піролізного вуглецю в твердому залишку. Регулюванням доступу кисню отримували в твердому залишку необхідне співвідношення компонентів мінеральної частини і вуглецю.

Наявність в твердому залишку невипалених летких в кількості 5…20% додає додаткові переваги теплоізолюючій суміші в порівнянні з теплоізолюючими сумішами (ТІС) на основі графіту. По-перше, у ТІС внаслідок цього збільшується теплотворна здатність, по-друге, вигораючи при температурі рідкого металу, ці леткі додають плинність ТІС та огарків при витримці злитка з покриттям ТІС після закінчення розливання сталі. Також в продуктах піролізу лігніну міститься деяка кількість смол и бітумів,

які при випаленні повністю не видаляються та здійснюють в'яжучу дію для огрудкування дослідних матеріалів.

Експериментально встановлено, що леткі лігніну видаляються при температурах 150…700^{o}C, складаються в основному з H_2, CO та CH_4, температура їх займання складає біля 190^{o}C, самозаймання ~ 400^{o}C, теплотворна здатність при 65% вологості 5000 Дж/кг. У таблиці 6.1 приведені склади і вміст піролізних газів в лігніні з різною вологістю и ТІС на основі лігніну.

Після саморозігріву необхідної суміші до температури вище 250…300^{0}C проводили займання піролізних газів, які виділилися. Надалі процес відбувався при T>400^{0}C шляхом само випалення початкової шихти протягом 15…20 хвилин. Закінчення процесу контролювалось візуально по припиненню горіння летких над поверхнею суміші, проводили примусове охолодження отриманої суміші, розігрітої до 800^{0}C…1000^{0}C в процесі само випалення, до температури навколишнього середовища.

Зменшення маси лігніну при піролізі відбувається в результаті видалення як газоподібних компонентів летких (CO, CH_4, H_2), так і важчих з'єднань у вигляді смол і бітумів. Склад газоподібних летких визначено на хроматографі «Пошук», усереднений склад в інтервалі температур піролізу 100…800^{0}C за об'ємом, наступний: 49% H_2, 27% CO, 17% CH_4, 3% CO_2, загальна їх кількість складає 160…200 м^3/т сухого лігніну, залежних від його зольності в межах 2…10%.

6.1.2 Визначення раціонального складу тепло ізолюючої суміші на основі лігніну

Якщо лігнін забезпечує екзотермічність, наявність вуглецю, укрупнення фракційного складу, високу плинність і теплоізолюючу здатність, то всі інші компоненти вихідної суміші забезпечують склад і властивості мінеральної основи теплоізолюючих сумішей (ТІС) і шлакоутворюючих сумішей (ШУС). Теплотехнічні розрахунки показують,

що теплота згорання газоподібних летких, смол, бітумів і “зайвий” піролізний вуглець лігніну покриває витрати тепла не тільки на піроліз лігніну, але й на видалення вологи лігніну. Враховуючи його робочу вологість 60…70% мас., це визначає можливість створення автогенного процесу випалення матеріалів на основі лігніну.

Таким чином, основними вихідними матеріалами при розробці складів та способу отримання ТІС були вибрані лігнін, шлами сталеплавильного виробництва и порошкоподібні відходи виробництва вапна. Хімічний склад і основні властивості утеплюючих сумішей, отриманих шляхом випалу лігніну з мінеральними наповнювачами в співвідношенні 1:1 на сухі маси, приведені в таблиці 6.2. Для зіставлення досліджено також склади імпортних і вітчизняних матеріалів, які вживаються на металургійних заводах.

Таблиця 6.2. Склад і температура плавлення дослідних вуглецьвмісних матеріалів

Утеплююча суміш	C	B	CaO	SiO_2	$\sum R_2O$	F	Al_2O_3	Δt	t_1 - t_2 - t_3
ПАМ-73 (БМЗ)	2,2	0,02	1,95	85,4	2,53	0,62	3,4	180	1510-1600-1690
SPH-m (промківш)	21,0	0,2	8,4	45,6	11,2	0,54	25,1	256	1080-1212-1336
Шамотно-вуглецева суміш (НЛМК)	13,6	0,1	4,8	48,3	1,5	0,96	21,1	95	1315-1365-1410
ТІС (лігнін, CaO, граншлак)	27,9	2,2	61,2	27,9	1,3	1,0	1,2	60	1490-1520-1550
УС (м. Сєров)	24,3	1,0	2,2	2,2	2,7	0,5	основа	65	1580-1615-1645
ВТЗ (промківш)	3,0	10,0	8,2	82,3	3,6	-	3,3	70	1355-1390-1425
Рисова лузга випалена (НМетАУ)	16,0	0,2	12,3	80,5		-	1,25	75	1565-1580-1640
Рисова лузга (Австрія БМЗ)	75,0	0,2	2,9	13,3	0,12	-	0,5	80	1580-1560-1660
Піролігнін (НМетАУ)	14,6	1,0	32,4	32,7	1,5	-	5,5	60	1120-1145-1180

У лабораторних умовах визначали насипну вагу після випалення, в'язкість, основність і температурний інтервал плавлення дослідних і порівняльних ТІС. Інтервал плавлення дослідних ТІС (t_1 - t_2 - $t_{3)}$ визначено по

методиці визначення вогнетривкості матеріалів ДСТ 4069-69. Аналіз складів досліджених сумішей з матеріалів на основі лігніну і близьких імпортних аналогічного призначення свідчить про те, що вони близькі за вмістом основних компонентів, а склад золи лігніну та золи рисового лушпиння практично співпадають.

Для ковшів застосовуються силікатно-глиноземні матеріали із вмістом вуглецю близько 20%. Силікатні матеріали (зола рисового лушпиння) ПАМ-73 містять 1…3,5% вуглецю, забезпечуючи ефективну теплоізоляцію внаслідок низької насипної ваги (0,15…0,5 т/м^3), високих температур плавлення та доброго розтікання по поверхні сталі. У теплоізолюючих сумішах піровуглець є обов'язковим компонентом, тому що його кількість визначає вогнетривкість мінеральної основи. Експериментально встановлено, що при отриманні суміші шляхом випалення порошкоподібних мінеральних компонентів з лігніном відбувається спікання частинок смолами і бітумами лігніну в частинки розміром переважно 0,1…1,5 мм [3].

Фракційний склад дослідних сумішей на основі піровуглецю наведено в таблиці 6.3. Звертає на себе увагу малий вміст в сумішах як дослідних, так і в порівняльних, фракції (менше 65 мкм), що порошить, але якщо в імпортних сумішах це досягається гранулюванням, то в дослідних на основі лігніну це забезпечується самим способом виробництва в умовах шару матеріалів, що дозволяє використовувати мінеральний наповнювач крупнішої фракції.

Фізичні властивості досліджених матеріалів представлені в таблиці 6.4. Суміші на основі лігніну мають менший кут розтікання, вони не злипаються, отже, їх властивості плинності навіть в холодному стані кращі, ніж у сумішей на основі графіту. статичний і динамічний кут укосу.

Аналіз досліджених властивостей свідчить про те, що продукти, що отримані при сумісній тепловій обробці сумішей на основі лігніну мають вищу плинність і змащуючи властивості, порівняно з ТІС, що отримані механічним перемішуванням вихідних компонентів.

Експериментально встановлено, що частка піровуглецю, що закріпилася на поверхні частинок мінеральних компонентів ТІС піролізного типу в 20…25 разів вище, ніж ТІС (ШУС), що отримуються механічним перемішуванням мінеральної основи з вуглецевим матеріалом, в якості якого в основному застосується дефіцитний аморфний графіт. Ця перевага дозволяє значно підвищити якість поверхні злитків при застосуванні ізолюючих сумішей, що отримані сумісним обпалом суміші на основі лігніну.

Таблиця 6.3. Фракційний склад досліджених ТІС, ваг. %

Вид суміші	+2	1…2	0,5…1	0,25…0,5	0,065…0,25	-0,065	Насипна вага, т/м^3
Керамзито-вуглецева	4,1	34,0	14,4	29,2	15,3	3,2	0,7
Сланце-вуглецева	27,0	37,1	6,7	11,9	12,1	5,2	0,8
Перліто-вуглецева	12	19,5	13	25	26,5	4,0	0,15
SPH-P (сталь ківш)	(50…60)			(38…40)		0-2	0,65
ТІС на основі лігніну:	8,0	31,0	28,0	12,0	5,5	4,5	-
- до помелу	3,5	48,5	11,0	19,0	14,0	3,5	-
- після помелу	0,6	24,0	13,0	32,0	25,0	3,0	-
Зольно-графітова	-	-	-	1,4	23,6	44,1	-

Таблиця 6.4. Фізичні властивості досліджених теплоізолюючих сумішей

Вид суміші	Злипаємість частинок суміші		ПЕО, Ом·см	Кут природного укосу		Щільність, т/м^3
	розривна міцність шару частинок, Па	група злипає-мості		Статистичний	Динамічний.	
Теплоізолююча (лігнін, CaO, граншлак)	0	I	$8{,}2\cdot10^{11}$	60	44	2310
Керамзито-вуглецева	0	I	$3{,}95\cdot10^{12}$	48	45	2250
Зольно-графітова	60	II	н.д.	63	48	2020

Експериментально встановлено, що внаслідок спікання частинок вихідних компонентів при піролізі істотно, в 7…10 разів зменшується кількість фракції, що порошить ізолюючу суміш з розміром частинок до 40мкм, що значно знижує пиловиділення при використанні піролізних ізолюючих сумішей. Важливою перевагою піролізних ізолюючих сумішей є практична відсутність прошарку сумішей на поверхні рідкої сталі, що спікся, що забезпечує зниження витрати сумішей в 1,5-2 рази порівняно з аналогічними сумішами механічного типу.

Для визначення параметрів технології випалення лігніну виконані експериментальні дослідження для встановлення кількості твердого залишку, що утворюється при випаленні лігніну в нейтральній атмосфері – струмі аргону при зміні температури теплової обробки (рис. 6.1) та впливу температури теплової обробки на компонентний склад пірогазів (рис. 6.2). Для видалення необхідної кількості летких, при умові отримання в твердому залишку 5% летких, досить витримати лігнін при температурі 700^{o}C протягом 10 хвилин. При температурі 1200^{o}C і вище можливе відновлення SiO_2 зольної частини лігніну піролізним вуглецем, що також знижує вихід ТІС. Виходячи з одержаних даних, вибраний наступний режим випалення лігніну: температура випалення 800…1000^{0}C, час витримки 10-15 хвилин.

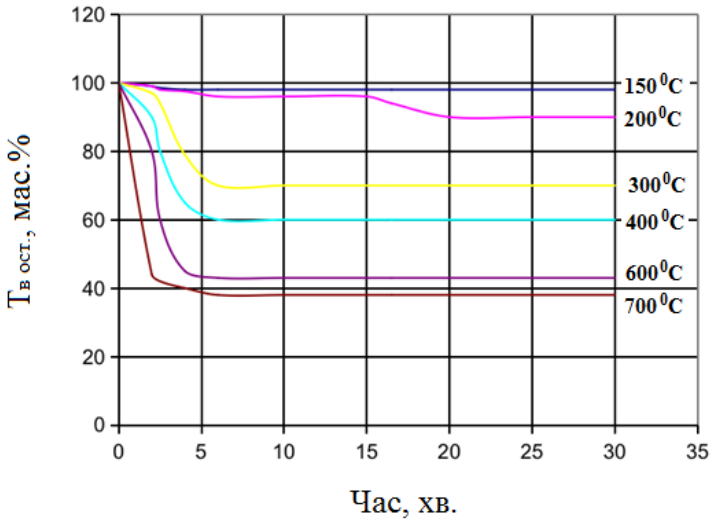


Рисунок 6.1. Змінення вмісту твердого залишку при обпалюванні лігніну з вологістю W^d=71,3%

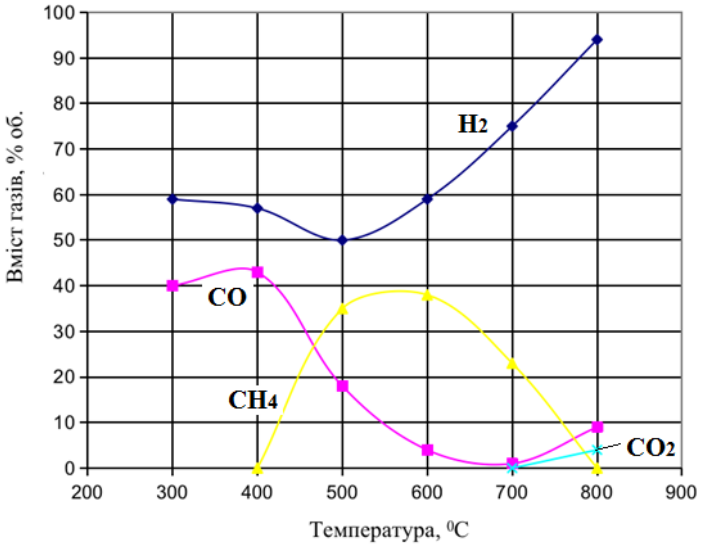


Рисунок 6.2. Вплив температури теплової обробки на компонентний склад пірогазів

Для збереження заданого вмісту піролізного вуглецю в ТІС слід обмежувати надходження кисню на випалення лігніну, зберігши умови горіння летких при надлишку повітря. Цього можна досягти, розділивши горіння піровуглецю і летких по температурі і часу в обпалювальному агрегаті, використовуючи ту обставину, що для загоряння летких достатньо 200^0С, а піровуглецю $700…800^0$С.

Розрахунок теплового і матеріального балансу випалення лігніну проводився за умови отримання ТІС із вмістом вуглецю 25%, при цьому вологість початкового лігніну змінювалася в межах 0…53% і зольність A^c в межах 25…45%. Дані по кількості повітря і об'єму газів, що відходять, використовувалися для вибору технологічного устаткування, температура горіння для вибору витрати палива, типу пальників і т.д. Вихід ТІС при випаленні лігніну однозначно збільшується при збільшенні зольності і зменшенні вологості лігніну. При цьому необхідною умовою випалу за розрахунком задовольняє навіть зольність 45% при максимальній вологості, що відкриває можливість збільшення виходу ТІС шляхом штучного збільшення зольності лігніну шляхом підмішування мінеральних компонентів.

Для визначення додаткових параметрів, умов випалення і зберігання робочих властивостей лігніну і ТІС проведені дослідження зміни вологості цих матеріалів порівняно з найближчими аналогами – зольно-графітовою сумішшю і золою ТЕС при витримці на відкритому повітрі і при кімнатній температурі в шарі завтовшки 20…30 мм. З цих даних виходить, що при тривалому зберіганні на відкритому повітрі дослідна ТІС набирає вологу швидше, чим зола і зольно-графітова суміш і після 3-ої доби зберігання перевищує допустиму межу 1%. Проте при кімнатній температурі або в закритій тарі зберігання ТІС може бути тривалим до 30 діб без збитку для якості суміші. Кінетика видалення і поглинання вологи лігніном показує низьку швидкість природної сушки лігніном в шарі 20…30 мм і незначне поглинання вологи висушеним лігніном. Таким чином, можна констатувати, що піролізні ізолюючі суміші мають явні переваги перед ізолюючими сумішами аналогічного складу і призначення, які отримані механічним перемішуванням компонентів.

6.2 Розробка захисних шлакоутворюючих сумішей для кристалізатора МБЛЗ на основі техногенних відходів

Шлакоутворюючі суміші, які використовуються для ізоляції поверхні рідкої сталі в кристалізаторі УБРС, є одним з видів шлакоутворюючих матеріалів металургійного призначення. Їх фізико-хімічні властивості роблять визначальний вплив на стабільність розливання і якість безперервно литих заготовок. До їх складу зазвичай входять мінеральна основа, представлена системою CaO-SiO_2-Al_2O_3 і аморфний графіт. Найбільш поширеним промисловим способом їх виробництва є механічне перемішування вихідних природних мінералів, якому властивий ряд відомих недоліків технологічного характеру. В даний час захисні суміші для кристалізаторів УНРС виготовляються на основі аморфного графіту, вапна, цементу, польового шпату, слюди, ніфеліну з добавками фторвмісних

(плавиковий шпат, флюоритовий концентрат, кріоліт) і R_2O-вмісних (польовий шпат, кріоліт і ін.) матеріалів .

З огляду на недоліки компонентного складу, в основному природного походження, а також існуючих способів виробництва ШУС для кристалізатора МБЛЗ (ШУС-Кр), які проявляються при їх зберіганні і використанні, вирішена комплексна задача, яка включає: розробку компонентного складу вихідної шихти на основі збалансованого використання природних мінералів і техногенних відходів з заміною дефіцитного аморфного графіту на піровуглець; уточнення основних параметрів їх спільної теплової обробки в умовах пересипаючого шару, що реалізовується в обпалювальній обертовій печі барабанного типу; виробництво дослідних зразків ШУС-Кр, дослідження їх фізичних властивостей (в'язкості, модуля основності мінеральної основи і температурного інтервалу, що включає температуру розм'якшення, плавлення і розтікання шлаку).

При розробці компонентного складу вихідної шихти, яка в подальшому зазнавала теплової обробки, використовували: в якості CaO-містячих компонентів - дисперсний матеріал з циклонів газоочисних споруд виробництва вапна [5]; в якості SiO_2-містячих компонентів - дисперсний відхід виробництва карбіду кремнію і шлам нейтралізації карбіду кремнію; в якості Al_2O_3-містячих компонентів - дисперсний відхід виробництва електрокорунду і шлам нейтралізації електрокорунду; як F- і R_2O-містячі відходи - шлам кріолітового виробництва; в якості замінника аморфного графіту - лігнін, який попередньо оброблювали перегрітою парою з метою відновлення вихідних властивостей.

Шляхом теплової обробки вихідної суміші при заданому ваговому співвідношенні компонентів-відходів і лігніну 1:1 (суміш №1) та 1:0,6 (суміш №2) на абсолютно сухі маси отримані наступні склади дослідних зразків ШУС-Кр, наведені в таблиці 6.5.

Таблиця 6.5. Хімічні склади мінеральної частини дослідних зразків ШУС-Кр*

№ суміші	C	CaO	SiO_2	Al_2O_3	F	$\Sigma(R_2O)$	MgO	N_2	S
1	12,6	32,4	33,2	2,9	6,5	3,9	1,6	0,10	0,08
2	6,1	33,3	35,8	3,7	5,8	3,1	2,3	0,11	0,05

**Дослідні матеріали отримані в лабораторній печі опору при нагріванні вихідної суміші при температурі 850^0С на протязі 15-20 хв. Недолік кисню (α_{O2}) в робочій атмосфері теплового агрегату становив 0,7…0,8.*

Зміна в початкових сумішах вмісту лігніну, що є джерелом вуглецю в шлакоутворюючих сумішах, обгрунтовується тим, що при розливанні низько- і особонизьвуглецевих сталей вміст вуглецю мінімальний, а при розливанні середньо- і високовуглецевих сталей може бути вищим і досягати значень, згідно з літературними даними до 10…13%. Вологість дослідних зразків ШУС для кристалізатора УБРС після примусового охолодження в атмосфері аргону складала 0,35…0,45%. У лабораторних умовах визначили насипну вагу зразків дослідного матеріалу, в'язкість шлакової фази, що утворюється при 1300°С, її основність і температурний інтервал плавлення. Інтервал плавлення дослідних ШУС-Кр отримано по методиці визначення вогнетривкості матеріалів ДСТ 4069-69. Фракційний склад дослідних зразків захисних шлакоутворюючих сумішей для кристалізатора УБРС приведено в таблиці 6.6.

Таблиця 6.6. Фракційний склад дослідних зразків ШУС-Кр

№ суміші	Фракційний склад дослідних зразків ШУС–Кр, мм						Насипна вага, т/м^3
	+ 2	1…2	0,5…1,0	0,25…0,5	0,065…0,25	- 0,065	
1	9,1	11,6	5,1	16,9	34,1	20,2	0,82
2	10,3	12,7	6,4	17,6	35,3	21,8	0,94

Після помелу зразків дослідних сумішей їх насипна вага збільшилась до 1,0…1,1 т/м^3. Фізичні властивості досліджених зразків ШУС-Кр, що

отримані способом теплової обробки суміші вихідних компонентів, з залученням до неї вуглецевмісного матеріалу рослинного походження – лігніну, представлені в таблиці 6.7. Отримані дослідні порошкоподібні зразки шлакоутворюючих в порівнянні з аналогічними матеріалами на основі графіту, що використаються на сучасних металургійних комбінатах (ШУС-4, ШУС-9), мають менший кут розтікання на поверхні рідкої сталі та практично не злипаються. Ступінь закріплення дисперсних частинок піровуглецю на поверхні частинок мінеральних компонентів дослідних сумішей в 20…25 разів вище, ніж величина цього параметра для сумішей, одержуваних механічним перемішуванням мінеральних компонентів з дисперсними частинками графіту. Ця перевага дозволить при використанні дослідних шлакоутворюючих підвищити якість заготовки і стабільність умов безперервного розливання.

Таблиця 6.7. Фізичні властивості дослідних зразків ШУС-Кр

№ суміші	Злипаємість частинок суміші		Питомий електроопір, Ом·см	Кут природного укосу, °		Насипна вага, т/м^3
	Розривна міцність шару частинок, Па	Група злипаємості		Статистичний	Динамічний	
1	0	I	$8{,}2\cdot10^{11}$	60	45	0,82
2	0	I	$7{,}3\cdot10^{11}$	58	43	0,94

Внаслідок особливих умов теплової обробки вихідної шихти в обертовій печі, наявності в ній вологи, смол та бітумів лігніну, в 7…10 разів зменшується кількість фракції, що порошить (<40мкм). Це значно знизить пиловиділення при використанні піролізних шлакоутворюючих сумішей і поліпшить умови праці. При зміні вологості дослідних сумішей шаром завтовшки 20-30 мм при їх витримці на відкритому повітрі встановлено, що після 3-ої доби зберігання цей параметр, який впливає на робочі властивості матеріалу, перевищує допустиму межу на 1%. При зберіганні ШУС-Кр в

закритій тарі необхідна для використання якість зберігається на протязі 30 діб. Це значно перевищує термін зберігання для аналогічних ШУС–4 та ШУС–9, що використовують в умовах конвертерних цехів. Результати хімічного аналізу складів і визначення температурного інтервалу плавлення зразків дослідних і порівняльних ШУС для кристалізатора УБРС приведені в таблиці 6.8.

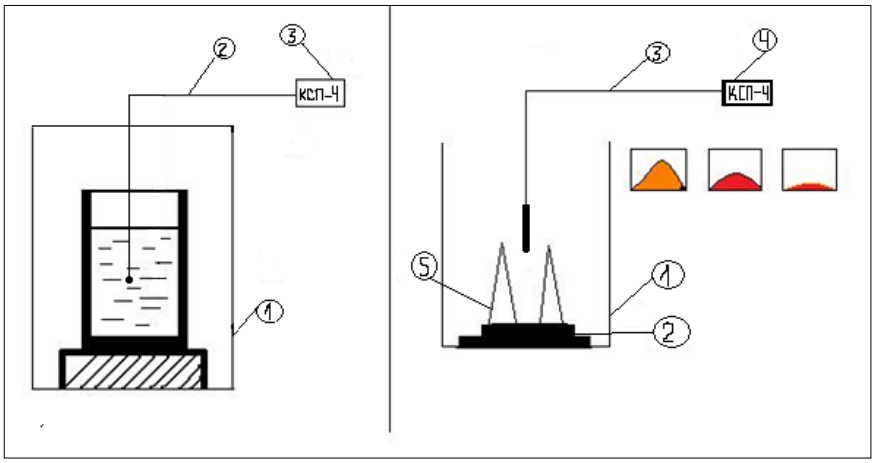
Таблиця 6.8. Хімічний склад, температурний інтервал плавлення і в'язкість дослідних і порівняльної ШУС-Кр

Тип ШУС-Кр	Вміст компонентів, % мас.							Температурний інтервал плавлення мінеральної основи, ^{0}C				В'язкість, Па·с
	C	CaO/ SiO_2	CaO	SiO_2	Al_2O_3	ΣR_2O	F	ΔT	T_1	T_2	T_3	
Дослідна суміш № 1	12,6	0,97	32,4	33,2	2,9	3,9	6,5	80	1145	1190	1225	0,78
Дослідна суміш № 2	6,1	0,91	33,3	35,8	3,7	3,1	5,8	105	1090	1135	1195	0,59
ШУС-4	8,6	0,80	29,7	34,8	7,0	4,6	14,4	135	1100	1190	1235	0,81

Нижче на рис. 6.3 приведена схема установки для визначення характерних температур розм’якшення, плавлення і розтікання зразків досліджених зразків шлакоутворюючих сумішей для кристалізатора МБЛЗ.

Порівняльний аналіз даних, наведених у таблицях 6.5…6.8, вказує на близькість значень основних характеристик експериментальної та порівняльної ШУС, які визначають їх властивості та можливість їх адекватної заміни при використанні при безперервному литті сталевих заготовок без зниження їх якості. Менший вміст глинозему в дослідних сумішах збільшує їх асиміляційні властивості відносно Al_2O_3. В умовах, близьких до реальних, було досягнуто збільшення вмісту Al_2O_3 в експериментальних шлаках від 2,9% до 6,10%, тобто приблизно в 2 рази. При використанні ШУС-4 з початковим вмістом 7,0% Al_2O_3 в суміші було досягнуто її збільшення від 7,0% до 9,1%, тобто в 1,3 рази. Заміна дорогого і

дефіцитного аморфного графіту піролізним вуглецем, що утворюється при термічній обробці вуглецевмісних сумішей рослинного походження та використання інших відходів компонентів у виробництві ШУС, значно знизить витрати матеріалу, зменшить коефіцієнти витрат на тонну сталі та збереже природно-ресурсну базу.



а б

а: 1 - піч опору; 2 – термопара для вимірювання температури шлаку, що утворюється при нагріванні зразків ШУС; 3- пристрій для безперервного контролювання зміни температури шлаку; б: 1 - піч опору; 2 – корундова підставка; 3 – термопара для вимірювання температури в зоні нагріву дослідних зразків; 4 - пристрій для безперервного контролювання зміни температури в зоні нагріву дослідних зразків; 5 – зразки дослідних ШУС-Кр

Рисунок 6.3. Схема установки для визначення характерних температур розм'якшення, плавлення і розтікання зразків досліджених зразків шлакоутворюючих сумішей

Важливою перевагою експериментальних шлакоутворюючих сумішей є також мінімізація фторидних сполук в них, що покращить умови праці та зменшить викиди шкідливих фторидних сполук в атмосферу. Додатково треба відмітити, що при виготовленні захисних шлакоутворюючих сумішей для кристалізатора, з метою отримання необхідних фізичних властивостей шлакової фази, вводяться для зменшення в'язкості та зниження температури плавлення шлакової евтектики фтор, кріоліт тощо. Склад кріоліту, мас. %: F

- 51,5; Na - 22,8; Al - 15,5; SO_4 0,35; SiO_2 0,18; C 1,45; Fe_2O_3 0,23, що визначає шкідливий вплив кріоліту.

В даний час шламові поля алюмінієвих заводів перевантажені відходами електролітичного виробництва алюмінію, значна частина яких - пил з електрофільтрів та очисний шлам, які містять значну частину цінних речовин, таких як кріоліт (Na_3AlF_6), альпазоліт (K_2NaAlF_6), шиєрит (NaF NB_2SO_4), глинозем (Al_2O_3) [7]. Відходи електролітичного виробництва алюмінію, що складаються з пилу та шламу при очищенні газу, мають такий матеріальний склад, мас. %: фториди натрію-алюмінію – 36…40; вуглець – 25…30; глинозем – 14…16; оксиди кремнію - 0,3…0,5; фториди кальцію та магнію - 3,9…4,0; сульфати натрію - 6,2…6,3. При обробці осадів електролітичного виробництва алюмінію фтористоводневою кислотою з концентрацією 25…35% можливі наступні реакції з високою термодинамічною ймовірністю:

$$12HF + Al_2O_3 + 3Na_2CO_3 = 2Na_3AlF_6 + 3CO_2 + 6H_2O, \quad (6.1)$$

$$Na_2SO_4 + 2HF = 2NaF + H_2SO_4, \quad (6.2)$$

$$SiO_2 + 6HF = H_2SiF_2 + 2H_2O, \quad (6.3)$$

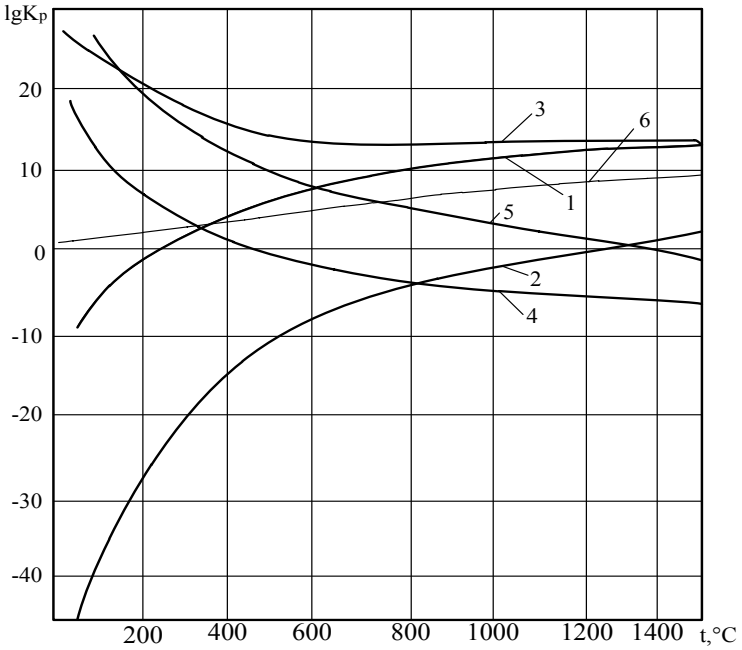
Аналіз представлених реакцій (6.1-6.3) вказує, що реакція (6.1) призводить до утворення кріоліту, який осаджується, та виділення газоподібного вуглекислого газу. Ця обставина, а також наявність смолистих речовин, розташованих на поверхні частинок мулу, що є реагентом флотації, створюють сприятливі умови для виникнення процесу флотації вуглецю в спінений продукт.

У системі фторидів натрію алюмінію у відновній атмосфері сульфат натрію взаємодіє з фторидом алюмінію за реакціями:

$$Na_2SO_4 + 2AlF_3 + 2CO = 6NaF + Al_2O_3 + 3CO_2 + 3SO_2, \quad (6.4)$$

$$3\ Na_2SO_4 + 2AlF_3 + 3/2C = 6NaF + Al_2O_3 + 3/2CO_2 + 3SO_2. \qquad (6.5)$$

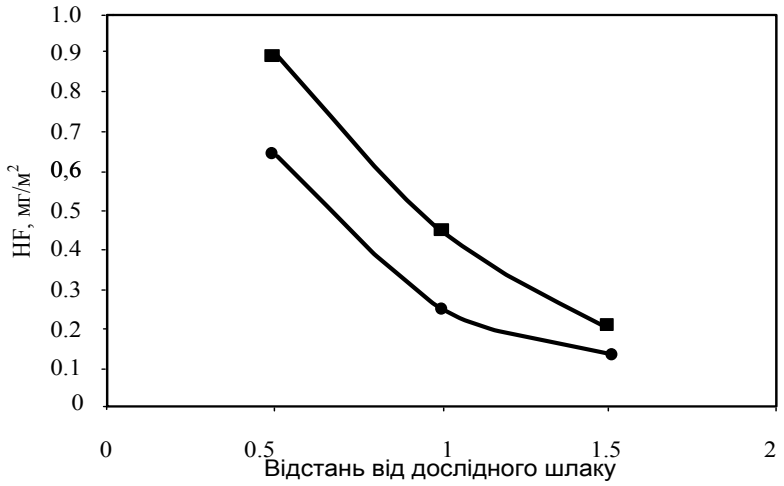
Для видалення сульфатів з газоочисних розчинів також може бути використаний запропонований спосіб видалення сульфатів за допомогою природного холоду [7, 8]. Результати термодинамічного аналізу у вигляді температурних залежностей констант реакцій утворення HF, SiF_4 та $CaSO_4$ наведені на рис. 6.4.



1. $CaF_2+H_2SO_4 \rightarrow 2HF^{\uparrow}+CaSO_4$; 2. $CaF_2+H_2O \rightarrow 2HF^{\uparrow}+CaO$;
3. $Ca(OH)_2+H_2O \rightarrow CaSO_4+2H_2O$; 4. $4HF+SiO_2 \rightarrow SiF_4^{\uparrow}+2H_2O$;
5. $CaS+2HF \rightarrow CaF_2+H_2S$; 6. $CaCO_3+H_2SO \rightarrow CaSO_4+H_2CO_3$; $H_2CO_3 \rightarrow CO_2+H_2O$

Рисунок 6.4. Температурна залежність констант рівноваги реакцій утворення HF, SiF_4 та $CaSO_4$

Для отримання більш повної інформації про небезпеку використання матеріалів, що містять фтористі з'єднання, проведено дослідження зміни концентрації HF на різних відстанях від місця його виділення (рис. 6.5).



● - 10%; ■ - 20%

Рисунок 6.5. Вміст HF в атмосфері на різних відстанях від розплавленого експериментального шлаку з різним вмістом CaF_2

Експериментальні дані щодо вмісту HF в атмосфері вказують на необхідність пошуку замінників фторвмісних матеріалів, які застосовуються для зниження температури та в'язкості шлакових розплавів, використання яких заборонено в країнах ЄС [9].

6.3 Обґрунтування раціональних умов попередньої підготовки і параметрів теплової обробки сумішей техногенних відходів на основі оксидів кальцію, заліза і вуглецю з урахуванням їх взаємодії

6.3.1 Температурні вимоги до сумісної теплової обробки вихідних шихт

При розробці способів підготовки та теплової обробки вихідних шихт на основі дисперсних відходів їх основні параметри в значній мірі визначаються компонентним складом шихти. При цьому необхідно враховувати можливість взаємного реагування компонентів, яке не повинно призводити до зміни властивостей і призначення кінцевого продукту.

В умовах спільної теплової обробки сумішей такого складу формуються кінцеві споживчі властивості продукту. Якість і стабільність його фізико-хімічних властивостей, які визначають відповідність продукту його функціональному призначенню, залежать від обґрунтованості умов

попередньої підготовки вихідних шихт і параметрів їх теплової обробки, які можуть бути встановлені на основі термодинамічного прогнозу розвинення реакцій за участю CaO-, FeO- і C-містячих відходів, з урахуванням реальних умов і факторів зовнішньої дії. Вихідні фізичні властивості вказаних компонентів (вологість, фракційний і компонентний склад) можуть бути різними, тому їх необхідно враховувати при обґрунтуванні умов попередньої підготовки та при встановленні раціональних параметрів теплової обробки вихідної суміші. Ці фактори визначають якісні показники і стабільність властивостей нового матеріалу при його застосуванні.

При тепловій обробці вихідної шихти кількісне співвідношення в ній вторинних матеріалів рослинного походження і ряду мінеральних матеріалів, яке забезпечує необхідні властивості нового продукту (модуль основності, теплопровідність, температурний інтервал плавлення, в'язкість, плинність і ін.), визначається технологічним призначенням продукту. Так, при виробництві теплоізоляційних (ТІС) і шлакоутворюючих (ШУС) сумішей вміст в них FeO за об’єктивними причинами технологічного характеру обмежувався 1…2% або повністю виключався. Джерелом FeO були матеріали мінеральної основи сумішей, що використовуються для ізоляції та захисту металу у виливниці, стальковші, промковші і кристалізаторі [10]. При їх виробництві раціональний температурний інтервал сумісної обробки визначається тепловою потужністю печі, яка дозволяє нагрівати вихідну суміш до 1150…1250°С. При цьому забезпечується практична відсутність хімічної взаємодії між піролізним вуглецем і оксидами мінеральної основи матеріалів (CaO, SiO_2, Al_2O_3, MnO і ін.) з досягненням високої продуктивності теплового реактора по готовому продукту.

Сумісна обробка ускладнюється через дисперсний стан і нестабільність хімічного складу, високу вологість шламів та вірогідністю їх взаємодії при температурах теплової обробки. У разі ж виробництва деяких матеріалів для рафінування сталі їх функціональне призначення забезпечується тільки при наявності в їх складі, поряд з CaO, SiO_2 і Al_2O_3 і C, необхідної кількості FeO,

яка вводиться до складу вихідної суміші перед проведенням її теплової обробки. В цьому випадку, вибір раціонального температурного інтервалу теплової обробки таких сумішей повинен ґрунтуватися на врахуванні можливої взаємодії FeO з іншими компонентами вихідної суміші з виключенням можливості розвинення одних і створення умов для інтенсифікації інших окислювально-відновлювальних та обмінного типу реакцій.

Особливості поведінки дисперсних техногенних відходів вихідної суміші на етапі усереднення її складу шляхом перемішування визначаються в основному вологістю вихідної суміші, часом перемішування та її транспортування до подачі в тепловий агрегат. Процеси, що відбуваються в зоні низькотемпературного піролізу вуглеводнів практично вирішують завдання аналогічного процесу - торріфікації (ТОП-процес) [11]. Як встановлено авторами, подальша високотемпературна конверсія продуктів торріфікації (летких) є ефективним та екологічно чистим методом отримання синтез-газу. У розглянутій технології спільної теплової обробки суміші компонентів-відходів після проходження стадії сушки і низькотемпературного піролізу, необхідних для укрупнення, ущільнення вихідної суміші і зниження в ній вологи, в умовах нестачі кисню (α = 0,8…0,9) відбувається контрольоване згоряння пірогазу з отриманням в новому матеріалі, в залежності від його призначення, необхідного вмісту летких та вуглецю.

Збільшення початкових розмірів дисперсних матеріалів за рахунок вологи вихідної суміші реалізується в зоні сушки обертової печі і супроводжується її видаленням у вигляді пари з пічними газами. Надалі при переміщенні шару укрупнених в розмірі частинок суміші в зону низькотемпературного піролізу (200…300°С) відбувається подальше укрупнення і зміцнення частинок шихти за рахунок виділення з лігніну (або іншого вуглецевмісного матеріалу рослинного походження) смол і бітумів.

6.3.2 Дослідження умов попередньої підготовки вихідних сумішей для встановлення раціонального ступеню гідратації вапна

Ступінь закріплення дисперсних часток піровуглецю на поверхні часток мінеральних компонентів дослідних сумішей в 20…25 разів вище, ніж величина цього параметра для сумішей, що отримані механічним перемішуванням мінеральних компонентів з дисперсними частками графіту. Ця перевага дозволить при використанні дослідних матеріалів поліпшити якість матеріалів металургійного призначення у умови виробництва.

В подальшому в інтервалі температур від низько- до високотемпературного піролізу вуглеводнів, аж до зони стабілізації кінцевих властивостей нового матеріалу, відбувається впровадження в поверхневий шар мінеральних компонентів частинок піровуглецю. В результаті проходження сумішшю характерних зон вздовж печі відбувається стабілізація розмірів і складу продукту. Встановлено, що при наявності у вихідній суміші CaO та вуглецевмісного матеріалу ступінь чорноти продукту визначається кількісним вихідним перед змішанням співвідношенням CaO та вуглецевмісного матеріалу. Наприклад, при вмісті в готовому продукті (“чорному” вапні) 7…9% піровуглецю він набуває чорного забарвлення [12].

При використанні вихідної суміші на основі пилоподібного вапна з вихідною вологістю близько 1% і іншого, значно більш вологого гідролізного лігніну або сталеплавильного шламу (W^d=40…60%) при їх перемішуванні з іншими компонентами – відходами має місце реакція гідратації CaO, що протікає з виділенням теплоти по реакції. Проведено комплекс досліджень умов попередньої підготовки вихідних сумішей для встановлення раціонального ступеню гідратації вапна, який залежить від вихідної вологості сумішей та впливає в подальшому при їх тепловій обробці на витрати палива для проведення зворотного процесу дегідратації з отриманням у матеріалі активного CaO.

Основним фактором, який забезпечує часткову гідратацію вапна (до 50…55%) в процесі перемішування вихідної суміші є виконання умови

$CaO/W^{d}_{суміші} \geq 0{,}32$. Вміст CaO в дослідному шлакооутворюючому матеріалі на рівні 40…45% забезпечує підвищення температури вихідної суміші компонентів-відходів перед подачею в піч до 35…45°С, що здійснюється при її тепловій обробці в умовах обертової печі та зменшення довжини зони сушки суміші. Це збільшує продуктивність агрегату та підвищує, відповідно, ступінь використання паливної та теплової енергії пірогазів та продуктів згоряння. Додатковою і необхідною умовою для виконання на стадії попередньої є забезпечення вологості вихідної суміші на рівні 10…12%.

На основі аналізу термодинамічного прогнозу розвитку реакцій в умовах попередньої підготовки вихідної суміші компонентів (перемішування в змішувачі) та під час її термічної обробки (табл. 6.9) необхідно визначити, що присутність вологи призведе до активації та розвитку реакції гідратації CaO в її об'ємі. При здійсненні змішування початкової шихти при 20°С ця реакція, згідно з розрахунками, може вивільнити 109,213 КДж теплової енергії. Величина зміни енергії Гіббса (ΔG) для даної реакції при температурі 20°С становить – 67,078 КДж, значення константи рівноваги реакції становить $8{,}979 \cdot 10^{11}$ (рис. 6.6). Виробництво теплоти цієї реакції на 1 г CaO становить близько 2 кДж. Вплив температури на зміну енергії Гіббса реакцій розпаду $Ca(OH)_2$ та відновлення FeO вуглецем приведено на рис. 6.6. Аналіз ендотермічної реакції розпаду $Ca(OH)_2$, яку в умовах теплової обробки суміші необхідно довести до більш повного завершення і ендотермічної реакції відновлення FeO вуглецем, розвиток якої необхідно виключити або звести до можливого мінімуму в температурному інтервалі 500…1300°С свідчить про те, що реакція розпаду $Ca(OH)_2$ активується при температурі ~500°С і з подальшим підвищенням температури інтенсифікується, а реакція відновлення FeO вуглецем – при ~ 720°С, яка з подальшим підвищенням температури також прискорюється (рис. 6.6).

Таблиця 6.9. Значення термодинамічних параметрів реакцій гідратації, зневоднення порошкового вапна та відновлення оксиду заліза вуглецем при заданих температурах

T,°C	ΔH, Кдж	ΔS, Дж/К	ΔG, КДж	Константа рівноваги	lgK_p
$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$					
0	-109.436	-144.518	-69.961	$2.397 \cdot 10^{13}$	13.380
10	-109.327	-144.127	-68.517	$4.374 \cdot 10^{12}$	12.641
20	-109.213	-143.731	-67.078	$8.979 \cdot 10^{11}$	11.953
30	-109.095	-143.334	-65.643	$2.049 \cdot 10^{11}$	11.312
$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O$					
600	98.031	124.113	-10.339	4.155	0.619
700	95.307	121.162	-22.602	$1.634 \cdot 10^{1}$	1.213
800	61.877	88.517	-33.116	$4.093 \cdot 10^{1}$	1.612
900	56.021	83.300	-41.702	$7.193 \cdot 10^{1}$	1.857
1000	50.326	78.640	-49.794	$1.104 \cdot 10^{2}$	2.043
1100	44.789	74.453	-57.445	$1.533 \cdot 10^{2}$	2.185
1200	39.406	70.668	-64.698	$1.969 \cdot 10^{2}$	2.294
1300	34.170	67.229	-71.590	$2.384 \cdot 10^{2}$	2.377
FeO + C = Fe + CO(g)					
700	152.425	153.629	2.921	$6.969 \cdot 10^{-1}$	-0.157
800	153.001	154.195	-12.474	4.048	0.607
900	152.549	153.797	-27.877	$1.743 \cdot 10^{1}$	1.241
1000	152.091	153.451	-43.275	$5.965 \cdot 10^{1}$	1.776
1100	150.523	152.265	-58.560	$1.690 \cdot 10^{2}$	2.228
1200	148.963	151.169	-73.731	$4.117 \cdot 10^{2}$	2.615
1300	147, 426	150,159	-88,797	$8.883 \cdot 10^{2}$	2,949

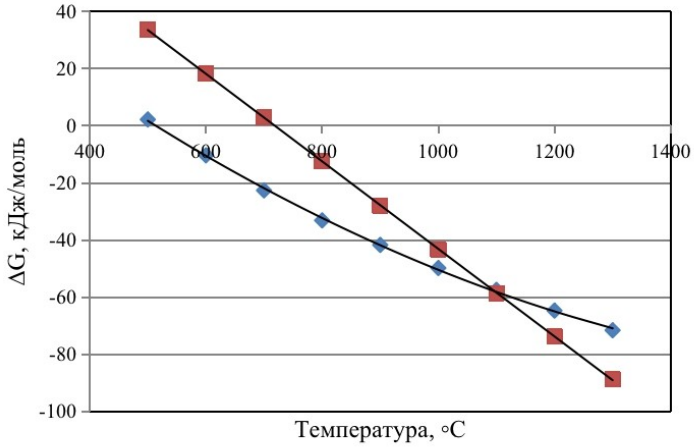


Рисунок 6.6. Вплив температури на зміну енергії Гіббса реакцій розпаду $Ca(OH)_2$ та відновлення FeO вуглецем

З урахуванням дослідних даних про реальні умови теплової обробки вихідних сумішей на основі компонентів – відходів, що містять CaO, FeO та вуглець, загальна тривалість яких в похилій обертовій печі складає 25-30 хв.

та співвідношення довжини характерних зон печі (зона сушки, піролізу, стабілізації властивостей продукту) можна стверджувати, що в зоні печі з температурою вище 1000°С, вихідна суміш, що нагрівається, буде знаходитися не більше 5…7 хвилин. Приведені дані свідчать про можливість успішної реалізації процесу теплової обробки сумішей даного складу в умовах похилої обертової печі з отриманням прогнозуємого складу шлакоутворюючих сумішей металургійного призначення.

Експериментальні дані лабораторних досліджень моделювання проходження дослідною сумішшю, аналогічно до реальних умов, послідовно трьох температурних зон (сушки, низько- і високотемпературного піролізу та зони стабілізації властивостей та складу суміші) підтверджують результати термодинамічного прогнозу. Так, в результаті теплової обробки суміші на основі дисперсного вапна (0…1 мм), сталеплавильного шламу з вологістю 42,5% та сухого гідролізного лігніну та шлаку алюмінотермії феромарганцю, тривалість якої становила 25 хвилин, отримано шлакоутворюючу суміш, вміст заліза в якій склав 0,84%. Досягнута ступінь дегідратації вапна склала 98,7%. Втрати вуглецю за рахунок його окислення киснем робочої атмосфери незначні – 4,3%

Таким чином, для умов теплової обробки вихідної суміші, до складу якої вводяться CaO-, FeO- і вуглецевмісні матеріали раціональним температурним діапазоном нагріву суміші є 1000…1150°С. Підвищення температури понад 1150°С приведе до часткового відновлення оксидів заліза, а пониження температури нижче 1100°С є недостатнім для повного переходу $Ca(OH)_2$ в CaO. Розвиток цієї реакції в зоні піролізу біомаси (при температурі вище 200°С) з виділенням водяної пари призведе до збільшення в складі пірогазу вмісту CH_4, що є позитивним фактором покращення теплового балансу процесу теплової обробки.

Експериментально встановлена доцільність використання в якості компонента, що містить CaO, відсівів вапняку, що утворюються при його підготовці до випалу. Показано, що ступінь випалу частинок вапняку фракції

1..3 мм в інтервалі температур 1000…1150°С за 3…4 хвилини витримки досягає приблизно 92…96%, що забезпечує високу якість вапна. Іншою перевагою використання $CaCO_3$ є виключення на стадії попередньої підготовки вихідних сумішей гідратації вапна [5]. В свою чергу для отримання високого ступеню обпалу вапна в умовах похилої обертової печі необхідне виконання умови $T \geq 1150$°С. При цій температурі одержаний шлакоутворюючий матеріал містить ферити кальцію. Це дозволить провести шлакоутворення в плавильному агрегаті по найбільш швидкому феритному шляху, що є однією з головних умов досягнення більш повної завершеності реакцій рафінування металу від шкідливих домішок.

Встановлено, що для випадку використання в якості вуглецевмісного компоненту лігніну з вихідною вологістю біля 60%, перед проведенням теплової обробки волога підготовленої суміші повинен становити не більше 10-15%. При подальшому нагріванні в умовах шару, що пересипається, волога буде виконувати важливі функції – укрупнення розмірів дисперсних компонентів суміші і зниження інтенсивності пиловидалення.

Значення показника, який визначає раціональну температуру нагрівання вихідної суміші за рахунок часткової гідратації CaO під час попередньої підготовки вихідної суміші, збереження сипучості вихідної суміші становить $CaO/W^d_{\text{суміші}} \geq 0{,}32$.

Для умов теплової обробки вихідних сумішей, до складу яких вводяться CaO-, FeO- і вуглецевмісного матеріали раціональним температурним діапазоном нагріву суміші є 1000…1150°С при тривалості обробки 20…25 хвилин, коефіцієнту надлишку кисню α=0,75…0,85.

За умовами виробництва і застосування дослідних захисних шлакоутворюючих сумішей для кристалізатора УБРС при відсутності в їх складі оксидів заліза можлива їх високотемпературна обробка при температурах 1200…1250°С, досягнення яких забезпечується при максимальному використанні теплової потужності нагрівального агрегату.

У цих умовах, згідно термодинамічних розрахунків і результатам експерименту, в шарі компонентів вихідної суміші, який пересипається, практично відсутня взаємодія між оксидами мінеральної основи і піровуглецем, що утворюється при тепловій деструкції відходів, які містять вуглець. Регулювання повноти згоряння пірогазу і частини твердого піровуглецю, що відходять, відбувається за рахунок зміни в робочій атмосфері печі коефіцієнта надлишку кисню (αO_2).

У разі ж виробництва матеріалів, функціональне призначення яких забезпечується тільки при наявності в їх складі, поряд з CaO, SiO_2, Al_2O_3 і вуглецевмісних матеріалів, певної кількості FeO, необхідно враховувати можливі фізико-хімічні перетворення між ними. Їх вологість, фракційний і компонентний склад може бути різний - шлами, пил газоочистки сталеплавильних і вапняно-випалювальних печей, прокатна окалина, вуглецьвмісні і інші матеріали..

При проведенні досліджень варіювали вологість вихідних компонентів від абсолютно сухих (0%) до показника, характерного для вологості матеріалів поточного виробництва (40…60%). Особливості поведінки дисперсного CaO-вмісного відходу у вихідній суміші на етапі усереднення її складу (перемішування) визначаються в основному вмістом в суміші CaO, вологістю вихідної суміші і тривалістю етапу, що включає час перемішування і транспортування підготовленої суміші до теплового агрегату.

Раціональний ефект дегідратації, що забезпечує отримання в готовому продукті, після проведення підготовчого перемішування вихідних компонентів і теплової обробки суміші, більш високих концентрацій вільної CaO, досягається при наступних параметрах. При проведенні попереднього перемішування компонентів-відходів раціональним температурним інтервалом їх обробки є 10…20°С. Температура саморозігріву суміші визначається кількістю порошкоподібного вапна і ваговим співвідношенням ($CaO/W^d_{суміші}$). Умовою, що забезпечує неповну гідратацію вапна при

збереженні сипучості суміші, необхідної для її дозування, транспорту до теплового агрегату, а в подальшому при тепловій обробці - поліпшення її грануляції, є $CaO/W^d_{суміші} \geq 0,32$. Таке співвідношення забезпечується при початковій вологості суміші - компонентів 10…15%, що досягається в реальних умовах за рахунок вибору компонентів-відходів. Так, при використанні в якості одного з компонентів вихідної суміші вологих сталеплавильних шламів доцільно використовувати в якості вуглецевмісного компонента матеріали рослинного походження з мінімальною вологістю, що забезпечується їх попереднім сушінням, природною або примусовою. І, навпаки, при використанні сухого пилу газоочистки сталеплавильних цехів доцільно використання вологих матеріалів рослинного походження, наприклад гідролізний лігнін з вихідною вологістю 50…55%.

Іншим компонентом - відходом, використання якого потребує врахування можливих хімічних перетворень в умовах шарового нагрівання в тепловому агрегаті, є матеріал, що містить оксиди заліза. У разі, якщо в готовій суміші необхідно отримати заданий їх вміст, який є відповідним до функціонального призначення продукту (дефосфорація, десульфурація, створення шлакової евтектики з заданим вмістом FeO і ін.) повинно бути фіксованим, максимальна температура в печі повинна бути нижчою за ту, при якій буде здійснюватись реакція відновлення оксидів заліза піролізним вуглецем.

Таким чином, для умов теплової обробки вихідної суміші, до складу якої вводяться CaO- і FeO- і вуглецевмісні матеріали, найбільш раціональним температурним діапазоном нагріву суміші є 950…1150°С. Підвищення цієї температур призведе до часткового відновлення оксидів заліза, що змінить властивості і функціональне призначення продукту. Зниження температури теплової обробки буде недостатнім для повного переходу $Ca(OH)_2$ в CaO.

Експериментально встановлено, що теплова обробка досліджуваних сумішей при максимально можливій температурі, близькій до 1150°С дозволяє отримати шлакоутворюючий матеріал на основі феритів кальцію.

Це дозволить вести шлакоутворення в плавильному агрегаті по швидшому феритному шляху, досягаючи більш швидкого розчинення вапна і раннього шлакоутворення, що є одним з головних умов більш повної завершеності реакцій переводу шкідливих домішок з металу в шлак.

6.4 Розробка і застосування комплексних ШУС, одержаних при спільній тепловій обробці вуглець- і залізовмісних матеріалів, в процесах виробництва сталі

Підставою для розробки комплексного шлакоутворюючого багатоцільового призначення є експериментальне підтвердження ефективності використання в якості десульфуратора і дефосфоратора трьохкомпонентного напівпродукту, одержуваного спільним випалюванням вуглець і залізовмісних матеріалів і відходів виробництва вапна у вигляді брикетів [13, 14].

На підставі встановлених переваг виробництва і застосування комплексних матеріалів з прогнозованими властивостями та призначенням, одержуваних в процесі спільної відновлювально-теплової обробки залізовмісних матеріалів (концентратів і шламів) і матеріалів-відходів, що містять вапно і вуглець, розглянуті наступні можливі способи їх використання в процесах виробництва сталі в кисневому конвертері і дуговій печі.

Отримано дослідні зразки металізованого концентрату, порошкоподібних, гранульованих і брикетованих сумішей з регульованим в процесі відновлювально-теплової обробки (ВТО) вмісту вуглецю і вапна і заданим співвідношенням оксидів заліза до відновленого заліза. В якості вихідних компонентів використовували досліджуваний дослідний гематитовий концентрат, вуглецевмісні відходи рослинного походження і пилоподібні відходи виробництва вапна.

При проведенні високотемпературних експериментів в умовах, наближених до реальних, використовували комплексні матеріали, з регульованим вмістом в процесі відновновлювально теплової обробки сумішей вихідних шихт, оксидів заліза, відходів вапна і піровуглецю рослинного походження. Склад суміші перед проведенням її теплової обробки в%: дослідний гематитовий концентрат – 5…50%; піровуглець – 5…50%; дисперсні відходи вапна – 30…50%. Вивчали вплив введення в металеву ванну матеріалів цільового призначення, що складаються з дослідного концентрату, вуглецевмісного матеріалу рослинного походження і пилоподібних відходів виробництва вапна (з газоочисних циклонів) на умови шлакоутворення і процеси видалення сірки і фосфору.

Дослідні плавки проведені в лабораторному конвертері садкою 25 кг із заміною частини (10 -50%) металевого брухту брикетами металізованого концентрату. Склад вихідної шихти перед металізацією,% мас: дослідний концентрат - 100%; вуглецевий матеріал 5 і 20% (понад 100%). Як вуглецевмісний матеріал використовували дослідний піролігнін. З попередньо перемішаної вихідної шихти з добавкою в якості сполучного ССБ пресуванням отримані “таблетки”, які були піддані відновленню - металізації в печі опору при 1200^0С протягом 20 хвилин. У цих умовах досягнута 95…98% ступінь металізації напівпродукту.

Отриманий матеріал давали в завалку на металевий лом із заміною 10, 20, 30 і 50% останнього. При заміні 50% брухту дослідний металізований концентрат вводили двічі: перша порція - на брухт, друга - після зливу рідкого чавуну. Режими продувки, шлакоутворення і розкислення сталі відповідали технологічній інструкції з виробництва Ст 10 (160 т конвертер з верхньою кисневою продувкою).

Встановлено, що заміна до 30% брухту є найбільш раціональним технологічним прийомом, що забезпечує нормальне ведення процесу виплавки сталі без збільшення тривалості продувки конвертерної ванни і проведення основних технологічних операцій. Заміна дослідним

металізованим концентратом 50% брухту призвела до збільшення тривалості плавки на 2 хв. (7,5%) і періоду продувки киснем. Це пояснюється, мабуть, зниженою щільністю і теплопровідністю брикетів металізованого концентрату, що викликало збільшення часу його розплавлення і, відповідно, призвело до більш пізнього наведення активного основного шлаку.

Проведено експериментальну перевірку ефективності використання гранульованого матеріалу на основі дослідного гематитового концентрату і вуглецевмісного матеріалу рослинного походження (піролігніна) в якості замінника частини брухту металошихти конвертерної плавки. Дослідний матеріал піддавали після проведення додаткової грануляції термічній обробці при температурі 250…300°С для видалення вологи і частини (до 70…75%) летких пірогазу. Кількість вуглецю у вихідній шихті відповідало стехіометрично необхідному для повного відновлення оксидів заліза, що знаходяться в ній.

Співвідношення брухту до рідкого чавуну, які були використані в якості основних компонентів металошихти, становило в%: 26:74 відповідно. Час продувки конвертерної ванни киснем становив 12 хв. Вміст в металевій ванні по розплавленні брухту: вуглецю - 2,45%; сірки - 0,025%; фосфора - 0,065%. У завалку з ломом давали 50% від загальної кількості кускового вапна - 1,2 кг. Після зливу рідкого чавуну і початку продувки ванни киснем спостерігалося порівняно швидке утворення рідкоплинного основного шлаку, що сприяло ефективному видаленню фосфору і сірки за класичною технологією з використанням кускового вапна і верхньої кисневої продувки ванни.

На дослідних плавках при заміні дослідним матеріалом до 30% брухту і 50% кускового вапна досягнуто зниження вмісту в готовому металі сірки і фосфору в середньому на 12…17% в порівнянні з плавками, де використовували лише кускове вапно без заміни металевого брухту дослідними брикетованими матеріалами. Досягнуте більш повне видалення сірки і фосфору з металу на дослідних плавках можна пояснити більш раннім

наведенням рідкоплинного основного шлаку і його підвищеної активності по відношенню до фосфору і сірки. Ці переваги, мабуть були забезпечені вибором раціонального складу дослідних шлакоутворюючих добавок на основі досліджуваного концентрату, а також алгоритмом введення їх в металеву ванну.

Таким чином, застосування комплексного матеріалу дозволяє швидко наводити активний високоосновний шлак вже на перших хвилинах продувки плавки і більш ефективно, до більш повної завершеності проводити процеси видалення сірки, фосфору, при необхідності (передув плавки) підвищувати вміст вуглецю в металі.

Основними параметрами процесу теплової обробки вихідних дослідних сумішей, які визначали вміст у вихідному матеріалі цільового призначення оксидів заліза, вапна, вуглецю і відновленого заліза, є температурний режим, час витримки і коефіцієнт надлишку кисню. В результаті використання при виплавці сталі в лабораторних агрегатах (конвертер і ДСП) комплексних шлакоутворюючих матеріалів багатофункціонального призначення на основі дослідного концентрату отримана сталь з вмістом вуглецю 0,12%; сірки - 0,016%; фосфору - 0,0079%. Присадка при зливі в ківш комплексного шлакоутворюючого рафінуючого матеріалу дозволила отримати метал з вмістом вуглецю 0,16%; сірки 0,014%; і фосфору 0,0078%.

На підставі результатів дослідження кінетичних особливостей відновлення дослідного концентрату різними відновниками, а також результатів використання одержаного матеріалу слід відзначити, що ступінь відновлення магнетитового і дослідного гематитового концентратів при однакових умовах експерименту кількісно практично не відрізняються. Отриманий дослідний матеріал з високим ступенем відновлення вихідного концентрату може бути ефективно використаний у вигляді брикетованого металізованого напівпродукту в якості замінника частини брухту (до 30%) в сталеплавильних агрегатах або в вигляді гранульованого матеріалу на основі

досліджуваного концентрату і вуглецьвмісного матеріалу рослинного походження.

Експериментально підтверджена можливість використання порошкоподібного або гранульованого матеріалу з дослідного гематитового концентрату в якості залізорудної компонента вихідної аглошихти з заміною до 60% залізорудної складової вихідної шихти. Встановлено можливість заміни частини металевого брухту (до 50%) дослідними брикетами металізованого напівпродукту з досягненням більш низьких вмістів сірки і фосфору в готовому металі. При використанні комплексного матеріалу на основі дослідного гематитового концентрату, вуглецевого матеріалу і вапна також можлива заміна до 50% кускового вапна на плавку і до 50 -70% твердих матеріалів - окислювачів - залізної руди, агломерату та ін. При цьому досягаються низькі вмісту сірки і фосфору в металі і економія вапна до 8 - 10 кг на тонну сталі.

Отримано комплексні матеріали багатофункціонального призначення на основі дослідного гематитового концентрату, що дозволяють ефективно управляти режимом шлакоутворення, проводити операції по позапічному рафінування сталі в ковші з отриманням металу зі зниженим вмістом шкідливих домішок і, при технологічній необхідності навуглецьовувати метал.

6.5 Визначення раціонального складу порошкоподібної суміші рафінуючого призначення та застосування в умовах позапічної обробки сталі

Високотемпературними дослідженнями на лабораторному конвертере комбінованого дуття показано, що присадження по ходу плавки дослідної шлакоутворюючої суміші у вигляді брикетів або інжектування в об’єм ванни через верхню кисневу фурму або донні продувальні пристрої у вигляді дисперсних гранул в потоці аргону забезпечується послідовне видалення фосфору в умовах киснево-конвертерного процесу (ШУС ЦН-Р) і сірки

(ШУС ЦН-S). Компонентний склад вихідної шихти, який забезпечував утворення активної по відношенню до сірки шлакової фази відрізнявся від аналогічних сумішей дефосфоруючого призначення вмістом піролізного вуглецю і оксидів заліза. Вміст оксидів кальцію, магнію, алюмінію і кремнію в мінеральній частині сумішей такого типу близький, тому що вони повинні забезпечити однаковий рівень основних робочих характеристик оксидної фази по модулю основності, в'язкості і температурному інтервалу її плавлення.

Виходячи з необхідності чіткої синхронізації, нетривалих за часом, фінішних технологічних операцій по доведенню сталі на УКП зі швидкістю розливання на УБРС важливим завданням при проведенні експериментів по десульфурації сталі або сталевого напівпродукту було забезпечення раннього наведення шлаку, здатного асимілювати сполуки сірки. Досягнення глибокої десульфурації залежить від швидкості утворення активного по відношенню до сірки високорозкисленого шлаку, що в сучасних умовах позапічної обробки сталі на УКП досягається при використанні суміші порошкового вапна і розкислювачів за 12-15 хвилин. Збереження початково високої концентрації сірки в металевих розплавах було необхідно для отримання можливості порівняльної оцінки результатів кінетики десульфурації сталі в конвертері і ковші. У таблиці 6.10 наведені хімічні склади металу по його розплавлення і коригуванню в кисневому конвертері і сталевого напівпродукту, що піддається позапічної обробки на УКП.

Таблиця 6.10. Хімічний склад металевих шихтових матеріалів і залізовуглецевих розплавів

Матеріал	Масова частка елементів, %				
	C	Si	Mn	P	S
Метал по розплавленню та коригування складу	2,80	0,29	0,35	0,060	0,070
Сталевий напівпродукт	0,12	0,06	0,09	0,015	0,070

Як об'єкт рафінування використовували сталевий напівпродукт, склад якого близький до металевого розплаву, отриманого в ДСП перед зливом в ківш (аналог сталевого напівпродукту для отримання високовуглецевої сталі С82). Десульфурація сталевого напівпродукту здійснювалася в 40 кг лабораторному ковші. Вміст активного кисню в сталевому напівпродукту 1650^0С становив близько 1050 ppm. При проведенні рафінування сталевого напівпродукту на моделі ковша застосовували дисперсні дослідні суміші ШУСд - S і брикетовані ШУСбр - S, що вводяться в об’єм металевої ванни через донну фурму в струмені аргону або на поверхню металевої ванни.

З урахуванням дисперсності вихідних компонентів-відходів і труднощами формування в процесі їх спільного випалу дрібних гранул ШУС постійного складу і властивостей, обґрунтовано раціональний розмір ($d_{гр}$), який для умов проведення дослідних плавок становить 0,8 -1,0 мм. При зменшеному розмірі прохідного перетину сопла фурм (d_C = 2,3 мм) і відповідної площі його перетину (Fc = 4,15 мм^2) співвідношення dc / $d_{гр}$ складе 2,3 - 2,9. Слід зазначити, що на практиці зміна таких параметрів як розміри гранул реагенту-десульфуранту і внутрішнього діаметра сопла фурми відбувається без будь-якого наукового обґрунтування.

У попередніх дослідах була підтверджена можливість транспортування необхідної кількості дослідних дисперсних ШУС ЦН (до 20-25 кг/т сталі) при відношенні розмірів дисперсних частинок ШУС і діаметра сопла, що дорівнює 2,9 ÷ 2,3.

Після спільного випалу вихідних компонентів вміст фракції 0,8 -1,0 мм стабільного складу в дослідній шлакоутворюючій суміші становив близько 90%. У таблиці 6.11 наведені результати десульфурації при використанні дослідних шлакоутворюючих брикетованих матеріалів і дисперсних, інжектуємих в металеву ванну високотемпературної моделі ковша в потоці аргону, що виконує роль газу - носія.

Таблиця 6.11. Зміна вмісту сірки по ходу обробки сталевого напівпродукту в ковші з використанням дослідних ШУС

Поточний час, хв.	0	4	6	9	12	Час закінчення процесу	L_S, % за 9 хвилин обробки (за 12 хв.)
Дослідні брикети ШУС-S							
S, %	0,068	0,053	0,032	0.025	0,020	Процес закінчено через 12 хв. обробки в ковші	63,2 (76,8)
Дослідна дисперсна ШУС-S							
S, %	0,069	0,037	0,024	0,016		Процес закінчено через 9 хв. обробки в ковші	76,8 (-)

У таблиці 6.12 наведені узагальнені дані по швидкості і ступеню десульфурації сталевого напівпродукту, досягнуті при виплавці та позапічній обробці сталевого напівпродукту при використанні сумішей для десульфурації: брикетованих ($ШУС_{бр}$-S) і порошкоподібних (дисперсних) - $ШУС\text{-}S_{дисп}$.

Таблиця 6.12. Узагальнені дані по швидкості і повноті десульфурації сталі при виплавці та обробці в ковші

Реагент	$C_{р.}$ за процес V_S, %/хв.	$V_{s\ max}$, %/хв	Час десуль-фурції, %	Тип агрегату/ спосіб вводу та вид дуття	L_S, %	Темпера-тура після рафінування, °С	Витрата вапна кг/т металу	Вміст вуглецю на випуску,%
$CaO_{куск}$ +CaF_2	0,040	0,070	100	конвертер / 100% O_2 зверху	54	1590	16,0	0,07
$ШУС_{бр}$-S	0,050	0,070	76	ківш/брикети знизу 100% Ar	65	1560	16,0	0,11
$ШУС\text{-}S_{дисп}$ (инжекція)	0,060	*0,090*	59	ківш/ знизу 100% Ar	76	1550	16,0	0,12

Досягнута при проведенні позапічної обробки сталевого напівпродукту повнота видалення сірки в шлак шляхом інжектування в струмені інертного газу дослідного дисперсного реагенту забезпечена при використанні

дослідних рафінуючих матеріалів на основі техногенних відходів різного походження шляхом створення сприятливих термодинамічних і кінетичних умов для інтенсивного протікання реакції десульфурації як в об’ємі ванни, так і в подальшому на кордоні шлак-метал.

6.6 Обґрунтування і експериментальна перевірка ефективності використання дослідних шлакоутворюючих матеріалів при веденні плавки в умовах киснево-конвертерного процесу

Показано, що додатковим і необхідним фактором, регулювання якого по ходу виплавки металу (кисневий конвертер) забезпечить ефективне використання активних властивостей дослідного шлакоутворюючого і, відповідно, підвищення якості металу, є величина окисного потенціалу дуття. Регулювання цього параметра по ходу киснево-конвертерного процесу шляхом зміни співвідношення в дутті кисню і нейтрального аргону (азоту) дозволяє при використанні тільки одного шлакоутворюючого матеріалу постійного складу ефективно провести послідовно процеси дефосфорації і десульфурації.

У лабораторних умовах проведено дослідження особливостей дефосфорації і десульфурації залізовуглецевого розплаву при використанні нового виду дисперсної дослідної суміші рафінуючого призначення в умовах зміни по ходу продувки тільки окисного потенціалу несучого газу. Проведено порівняльний аналіз отриманих результатів з даними досліджень попередніх етапів роботи, де були використані традиційні шлакооутворюючі і дослідні суміші для дефосфорації (ШУС-Р) і для десульфурації (ШУС-S). Останні відрізнялися вмістом в них вуглецю і оксидів заліза. Склад дослідної суміші залишався протягом усього часу продувки постійним: CaO - 45,0%; SiO_2 - 22,2%; Al_2O3 -18,8%; Σ (FeO + MnO) - 7,2%; C - 6,8%.

Цей склад забезпечував фізичні властивості (температуру плавлення шлакової фази і в'язкість) близькі до властивостей дослідних сумішей,

використовуваних на попередніх етапах роботи. Результати дослідних лабораторних (ШУС постійного складу, регульований окислювальний потенціал дуття) і порівняльних (кускові матеріали і брикетована ШУС-Р і ШУС-S) плавок наведені в табл. 6.13.

Таблиця 6.13. Вплив способу ведення шлакового і дуттєвого режимів конвертерної плавки на кінетику видалення фосфору і сірки і досягаємі ступені дефосфорації і десульфурації (L_P і L_S)

Поточний час продувки	0	2	4	6	8	10	12	L_P, %	L_S, %
Кускові CaO +CaF_2 (порівняльна плавка)									
P, % мас.	0,060	0,047	0,034	0,025	0,020	0,017	0,015	75,0	
S, % мас.	0,069	0,063	0,057	0,046	0,037	0,033	0,030		56,6
Дослідна $ШУС_{(P,S)}$ в струмені несучого газу з регулюємим окислювальним потенціалом									
P, % мас.	0,062	0,038	0,026	0,019	0,013	0,010	0,007	88,7	
S, % мас.	0,070	0,056	0,044	0,035	0,029	0,025	0,021		70,0
Дослідні брикети шлакоутворюючої суміші ($ШУС_P$) → ($ШУС_S$)									
P, % мас.	0,062	0,043	0,031	0,025	0,017	0,013	0,011	82,3	
S,% мас.	0,069	0,060	0,052	0,039	0,032	0,027	0,024	65,2	

На відміну від умов рафінування залізовуглецевих розплавів з використанням різних за складом і призначенням дослідних матеріалів (ШУС-Р і ШУС-S), в об'єм ванни лабораторного конвертера в струмені газу-носія із змінним по ходу процесу окислювальним потенціалом вводили суміш постійного складу, що забезпечувало: при введенні в металеву ванну дослідного порошкоподібного реагенту в потоці чистого кисню досить високу ступінь дефосфорації металу; при введенні в металеву ванну дослідного порошкоподібного реагенту в потоці дуття з низьким окислювальним потенціалом (90% Ar + 10% O_2) досить високий ступінь десульфурації металу; прискорення утворення активного шлаку з необхідним, виходячи із завдань етапів плавки, вмістом (FeO);- зниження

витрати газоподібного кисню, необхідного для окислення домішок металевої ванни (C, Si, Mn і ін.) за рахунок раціонального використання окисного потенціалу шлакової фази. Результати дослідних лабораторних (ШУС постійного складу з регульованим окислювальним потенціалом несучого газу) і порівняльних (кускові матеріали і брикетована ШУС-Р і ШУС-S) плавок наведені в таблиці 6.15.

Встановлено також збільшення тривалості інтенсивного переходу в шлак, як фосфору, так і сірки. Реалізація процесу в даних умовах дозволяє: спростити технологію процесу виплавки сталі (в плані зниження питомих витрат шлакоутворюючих матеріалів тільки одного складу) на тонну сталі; досягти за рахунок більш повного використання потенціалу рафінуючих властивостей дослідних матеріалів досить високих ступенів переходу шкідливих домішок з металу в шлак.

В результаті уточнення алгоритму дуттьового і шлакового режиму плавок з використанням дослідної суміші ШУС-(Р, S) встановлено наступне. Плавне зниження окисного потенціалу дуття (за рахунок збільшення в ньому вмісту аргону) зі 100% O_2, починаючи з 4-ої хвилини продувки до 10% O_2 на початку 5-ої хвилини, забезпечує збільшення повноти рафінування металу від фосфору і сірки в умовах киснево-конвертерної плавки приблизно на 3,4%.

Проведено порівняльний аналіз плавок на моделі конвертера і ковша в умовах, що дозволяють згодом аналізувати результати плавок за показниками досягнутих швидкісних характеристик десульфурації в двох агрегатах. Умови проведення експериментальних плавок на високотемпературних моделях конвертера і ковша наведені в таблиці 6.14.

На підставі результатів досліджень, розроблений комплекс технічних рішень щодо обґрунтування найбільш універсальною за складом і властивостями шлакоутворюючої суміші рафінуючого призначення на основі ряду техногенних відходів. Її застосування забезпечило отримання високих показників рафінування сталі по сірці і фосфору. Сталість складу та фізико-

хімічних властивостей суміші, раціональні параметри дуттьового режиму забезпечують по ходу виплавки сталі в кисневому конвертері досить повне видалення фосфору і сірки при досягненні високого рівня використання потенціалу корисних властивостей компонентів - відходів вихідної суміші.

Таблиця 6.14. Умови проведення досліджень з рафінування металу на високотемпературних моделях конвертера і ковша

Етап	Агрегат	Плавка	Вид рафінування	Флюс	Витрата флюсів, кг/т	Тип дуття	Питома витрата газу, $м^3$/хв.
1	конвертер	порівняльна	дефосфорація	$CaO+CaF_2$	9,5+0,55	O_2 – зверху 100%	$25\cdot10^{-3}$
	конвертер	порівняльна	десульфурація	$CaO+CaF_2$	3,5+0,2	O_2 зверху 100%	$20\cdot10^{-3}$
	конвертер	дослідна	дефосфорація	$ШУС_1$ – P брикети	11,6	90% O_2+ 10% Ar	$25\cdot10^{-3}$
	конвертер	дослідна	десульфурація	$ШУС_1$ – S брикети	4,4	90% Ar+10% O_2	$20\cdot10^{-3}$
2	ковш	дослідна	десульфурація	$ШУС_1$ – S брикети		90% Ar + 10% O_2	$20\cdot10^{-3}$
	ковш	дослідна	десульфурація	$ШУС_1$ – S гранули		90% Ar + 10% O_2	$20\cdot10^{-3}$
	ковш	дослідна	десульфурація	$ШУС_2$ – S гранули	4,9	90% Ar + 10% O_2	$20\cdot10^{-3}$
3	конвертер	дослідна	дефосфорація + десульфурація	$ШУС_2$ – P+S	16,2	1-4 хв. 90% O_2 +10% Ar 5-12 хв. 90% Ar +10% O_2	$20\cdot10^{-3}$

6.7 Розробка складів вихідної аглошихти на основі техногенних відходів і експериментальна перевірка ефективності її використання для отримання агломератів

Ефективне використання техногенних відходів різного походження при виробництві агломератів (залізорудних, марганцевих та інших) можливе на

основі обґрунтування раціональних складів вихідних аглошихт з обов'язковою експериментальною перевіркою їх впливу на основні показники спікання та на металургійну цінність продукту.

6.7.1 Фізико-хімічне обґрунтування доцільності використання в агломераційному процесі відходів вугільних теплових електростанцій та сланців

В середньому ступінь утилізації пилу і шламів через агломераційний процес оцінюється в межах: агломераційне виробництво - 82%; доменне виробництво: - колошниковий пил - 98%; - шлами мокрого очищення газу - 69%; - шлами підбункерних приміщень - 50%; конвертерне виробництво - 47%; мартенівське виробництво -50%. Обмеження споживання залізовмісних відходів металургійного виробництва викликані вмістом в них таких шкідливих домішок як цинк, луги, сірка, фосфор. Крім наявності шкідливих елементів відходи металургійного та інших виробництв, в порівнянні з мінеральною сировиною, відрізняються широким діапазоном зміни хімічного і гранулометричного складу.

З метою розширення первинної бази техногенних промислових відходів проведено пошук нових матеріалів-відходів для використання в складі вихідної аглошихти. Проведено фізико-хімічне обґрунтування доцільності використання при виробництві залізорудних агломератів дисперсних відходів вугільних теплових електростанцій, сланців ПГЗК та інших матеріалів-відходів. З урахуванням того, що в умовах Придніпровської ТЕС в результаті високотемпературного згоряння твердого органічного палива утворюється біля 20 млн. т за рік золи, що виноситься, при середньому вмісті в ній вугілля, що не згоріло (недопал) 17,8%, загальна кількість вугілля становить 2,56 млн. т/рік. В основному золошлакові відходи використовуються для виробництва будівельних матеріалів.

Згідно з даними штучної сегрегації золи, її розсівання і розподілу по щільності можна виділити чотири її основні фракції: важка (> 2 г/см^3) у

складі якої клас розсіву менше 0,14 мм перевищує 95%; легка (< 2 г/см^3),) у складі якої клас розсіву менше 0,14 мм 65 -70%; магнітна (> 3,5 г/см^3) в основному концентрується в класі розсіву < 0,14 мм і недопал (фракція, що містить паливо). Вміст важкої, легкої та магнітної фракцій складають від загальної маси золи, що виноситься, відповідно в %: 66,85; 27,46; 5,69.

Можливість застосування дисперсних відходів теплових електростанцій в якості компонента вихідної шихти для виробництва залізорудного агломерату, підтверджується аналізом хімічного складу основних фракцій золи, що виноситься. Так для перших двох проаналізованих фракцій (важкої та легкої) встановлено інтервал зміни вмісту компонентів в %: SiO_2 – 61,32 ÷ 63,40; Al_2O_3 – 21,12 ÷ 24,72; Fe_2O_3 – 7,02÷ 9,24; CaO – 0,31÷ 0,32; MgO – 0,12÷ 0,14; K_2O – 3,12 ÷ 3,46; Na_2O – 0,94 ÷ 0,98; S - 0,18 ÷ 0,24; P_2O_5 – 0,20 ÷ 0,38; TiO_2 – 0,73 ÷ 0,89.

В подальшому встановлена нестабільність складу золи різних ТЕС (Курахівська, Ясинівська, Придніпровська) по вмісту в ній в %: по CaO - 0,31 ÷ 3,9; по SiO_2 - 57,4 ÷ 61,32; по Al_2O_3 – 21,12 ÷ 27,4; по ΣR_2O – 2,3 ÷ 4,1; по С – 4,1 ÷ 7,3, яка обумовлена умовами згоряння та типом вугілля, що застосовується на ТЕС. Враховуючи нестабільність складу золи різного походження, доцільним є використання в якості компоненту вихідної агломераційної шихти золи однієї ТЕС. При використанні відходів з декількох ТЕС необхідною умовою є попередня підготовка шляхом ретельного їх перемішування. Результати хімічного аналізу дозволяють зробити загальний висновок про можливість раціональної зменшення частки відповідних компонентів вихідної агломераційної шихти природного походження шляхом введення обґрунтованої частки золи, що виноситься при спалюванні твердого палива без зниження металургійної цінності агломерату.

На основі аналізу результатів хімічного аналізу фракцій золи, що виноситься, її магнітної сепарації і розподілу по щільності можна стверджувати про можливість застосування цього техногенного відходу в

процесах чорної металургії, а саме при виробництві залізорудного агломерату, що використовується в доменному та сталеплавильному процесах.

Для прогнозування впливу застосування техногенного відходу, що утворюється шляхом виносу частки дрібної золи з недопалом при згорянні вугілля в топках котлів-агрегатів при температурі понад 1650°С, на особливості спікання агломераційної шихти та фізико-хімічні властивості агломерату, експериментально визначено температурний інтервал зміни стану дослідних зразків (ΔТ), температури розм'якшення зразка ($Т_1$), температури початку плавлення ($Т_2$) та температури розтікання рідкої шлакової фази, які встановлено з використанням модифікованого метода визначення вогнетривкості (ДСТ 4069-69. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения огнеупорности). Температури $Т_2$ і $Т_3$ встановлювались шляхом подальшого нагрівання дослідних зразків. Утворення сферичної форми відповідало температурі початку плавлення зразка золи, а момент розтікання шлакової фази на поверхні корундової підставки – температурі її розтікання.

Для золи Курахівської ТЕС ці параметри складали відповідно в °С: ΔТ - 110; $Т_1$ – 1400; $Т_2$ 1485 та $Т_3$ – 1510; для золи Ясинівської ТЕС ΔТ - 127; $Т_1$ – 1328; $Т_2$ -1362 та $Т_3$ – 1455; для золи Придніпровської ТЕС ΔТ - 90; $Т_1$ – 1270; $Т_2$ - 1305 та $Т_3$ – 1360. Таким чином, температурний інтервал зміни стану для аналізуємих матеріалів – відходів складає (90 ÷ 127)°С; температурний інтервал розм'якшення - (1270 ÷ 1400)°С; температурний інтервал розтікання рідкої шлакової фази - (1360 ÷ 1510)°С. В процесі експериментального дослідження параметрів фазового перетворення дослідних зразків золи при підвищенні температури встановлено, що при нагріванні зразка золи Ясинівської ТЕС вище температури початку плавлення ($Т_2$) вона спучується, що призводить до значного збільшення її об’єму. Встановлений факт, який можна пояснити походженням вугілля та його реологічними властивостями, є важливим і дозволяє використати цей ефект при виробництві як

залізорудних агломератів так і при виробництві теплоізолюючих сумішей для теплоізоляції сталі у виливницях, сталерозливних та проміжних ковшах МБЛЗ.

Встановлені температурні параметри свідчать про те, що з фізико-хімічного погляду найбільш раціонально використовувати в агломераційному процесі золу Придніпровської ТЕС. Умови спікання аглошихти забезпечать отримання частки рідкої оксидної фази, необхідної для отримання агломерату достатньої міцності. Результати хімічного аналізу та фізико-хімічних властивостей сланців ПГЗК свідчать про можливість їх використання в процесах агломерації залізорудної сировини та при виробництві шлакоутворюючих сумішей металургійного призначення. Їх усереднений склад відповідає в %: C – 0,78; CaO – 2,9; SiO_2 – 50,4; Al_2O_3 – 21,7; $Fe_{заг}$ – 9,5; MgO – 3,7; ΣR_2O – 4,8; F – 0,88; S – 0,01.

Враховуючи середній по металургійним підприємствам України компонентний склад шихти агломераційних фабрик, встановлено попередній склад дослідних шихт з обґрунтованою часткою в них золи Придніпровської ТЕС для забезпечення заданої основності. В таблиці 6.15 приведено усереднений склад компонентів дослідної шихти на основі техногенних відходів.

Таблиця 6.15. Склад компонентів дослідної аглошихти на основі техногенних відходів в % ваг. на абсолютно сухі матеріали *

№	Компоненти шихти	Фракція, мм	Вміст у шихті, %	Хімічний склад компонентів мінеральної основи шихти, %								
				$Fe_{заг}$	MnO	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	S	P	C
1	Залізорудний концентрат	< 0,074	48,0	65,5	0,046	7,68	0,24	0,21	0,52	0,023	0,026	н/о
2	Відсів агломерату	< 5	3,5	51,5	н/о	10,75	15,59	1,98	1,86	0,01	0,010	н/о
3	Прокатна окалина	< 5	9,7	68,96*	0,61	3,84	1,32	0,71	0,94	0,253	до 0,02	6,86
4	Шлам конвертерний	- 0,01 +1,0	17,8	44,7	0,46	3,5	16,2	4,3	0,25	0,174	н/о	3,5
5	Відсів вапняку	0,5 – 3,8	6,4	0,3	0,14	0,40	53,5	0,74	0,05	0,063	н/о	н/о
6	Вапняк	0,5 – 3,8	6,6	0,25	0,14	0,300	54,2	0,64	0,05	0,060	н/о	н/о
7	Зола ТЕС	-0,14 +0,5	4,2	5,1	н/о	61,7	0,35	0,13	22,3	0,067	0,13	4,8
8	Сланець ПГЗК (відсів)	0,5 – 3,6	3,8	9,5	н/о	50,4	2,9	3,7	21,7	0,01	н/о	0,78

**Розрахунок складу дослідної аглошихти виконано для отримання агломерату з основністю 0,5. Для отримання агломерату більш високої основності пропорційно збільшується вміст вапняку та його відсіву.*

Кількість загального вмісту вуглецю в шихті розраховується з урахуванням вуглецю коксика та вуглецю, що містять матеріали рослинного походження і становить 6 – 8%. Кількість вологи розраховується з урахування вологи компонентів – відходів і становить біля 5- 6% від загальної маси вихідної шихти. Середнє значення вмісту ($\Sigma(K_2O+Na_2O)$ в %: залізорудний концентрат – 0,20; зола ТЕС – 4,15; сланець – 4,8. Введення відходів, що містять оксиди лужних металів дозволить знизити в'язкість оксидної фази, що утворюється при спіканні. В подальшому буде розроблено раціональний спосіб огрудкування вихідної шихті, до складу якої введені компоненти – відходи, проведено оцінку їх впливу на стабільність і показники спікання та якість агломерату.

6.7.2 Результати високотемпературного моделювання спікань вихідних дослідних залізорудних агломераційних шихт на основі техногенних відходів.

Проведено аналіз результатів високотемпературного моделювання спікань вихідних дослідних агломераційних шихт на основі техногенних відходів сталеплавильного, феросплавного та інших виробництв. З метою зменшення витрати традиційного палива відповідну частину коксика (10, 20, 30 та 50%) заміняли на вуглецевмісний вторинний матеріал рослинного походження – технічний гідролізний лігнін у вихідному стані або після проведення його попередньої обробки в умовах шару, що пересипається шляхом низько - та високотемпературного обпалу в умовах нестачі кисню (α_{O2} = 075÷0,90).

За умови реалізації концепції збалансованого використання матеріалів – компонентів вихідних агломераційних шихт природної ресурсної бази та з метою досягнення більш високого ступеню використання потенціалу корисних властивостей лігніну (теплоти згоряння летких та його відновлювальних та в'яжучих властивостей) в дослідженні при проведенні лабораторних спікань змінювали стан вихідного лігніну з відвалів

колишнього Запорізького гідролізного заводу (~1 млн. т). Використовували лігнін з відвалів з вологістю 6÷8%; сухий лігнін з залишками піролізних газів на основі CO та H_2 (~10%), який отримували шляхом теплової обробки при температурі біля 150÷250°C з вологістю ~ 1÷5% та піролігнін з вологістю ~ 0,5÷1,%, який отримували шляхом теплової обробки вихідного з відвалів лігніну при температурі біля 700°C.

Компонентний склад вихідних шихт включав: сталеплавильні шлами, відсів дроблення вапняку, дрібнодисперсне вапно з циклонів газоочисних споруд, шлам нейтралізації електрокорунду та карбіду кремнію, відвальний шлам виробництва металевого марганцю, золу виносу ТЕС та вуглецевмісний відхід рослинного походження технічний гідролізний лігнін, склад і властивості якого визначалися умовами попередньої теплової обробки. Використані матеріали відрізнялись вологістю, вмістом летких пірогазів (та ступенем карбонізації вуглецю). Дисперсність вказаних матеріалів, яка є суттєвим недоліком, що обмежує їх індивідуальне використання, при реалізації способу теплової обробки суміші дисперсних компонентів стає перевагою, яка дозволяє отримувати нові матеріали.

Співвідношення використаних компонентів – відходів обґрунтовано, виходячи з функціонального призначення агломерату: для доменного процесу розрахунковий модуль основності становив 0,6 та 1,5; для сталеплавильного - 1,5 та 2,5. Вказані інтервали зміни основності обмежувалися також її впливом на міцність агломерату, як одного з основних показників якості матеріалу.

Проведено порівняльний аналіз умов спікання дослідних аглошихт при зміні їх компонентного складу, який визначався функціональним призначенням агломерату. Встановлено раціональне співвідношення $2FeO{\cdot}SiO_2$, $mCaO{\cdot}SiO_2$, $2CaO{\cdot}Fe_2O_3$, $2FeO{\cdot}SiO_2$, $MnO{\cdot}SiO_2$, $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$, скла ($SiO_2$) та інших сполук, утворенню яких не забороняє термодинаміка. Останні визначають ряд важливих характеристик спеченого агломерату: його відновлюваність, холодну і «гарячу» міцність, температуру

початку розм'якшення, в'язкість та ін. Термодинамічними розрахунками показано, що ймовірність утворення зазначених з'єднань, яка визначається зміною енергії Гіббса, знижується при 1300°С в наступній послідовності в кал/моль: оливіни $2CaO \cdot SiO_2$ (-32950) і $CaO \cdot SiO_2$ (-19820); ферити кальцію - $2CaO \cdot Fe_2O_3$ (-12930); фаяліти - $2FeO \cdot SiO_2$ (-2270) і $MnO \cdot SiO_2$ (-740).

Відбір проб для проведення хімічного аналізу зразків агломерату проводився по ДСТ 15054-80 “Руди залізні, концентрати, агломерати і окатиші. Методи відбору та підготовки проб для хімічного аналізу і визначення вмісту вологи». Хімічний склад усереднених дослідних зразків трьох агломератів та агломерату ПГЗК наведено в таблиці 6.16.

Таблиця 6.16. Усереднений хімічний склад дослідних зразків агломерату*

№ зр.	Хімічний склад дослідних зразків агломерату									
	CaO	SiO_2	MgO	Al_2O_3	MnO	Fe	FeO	Fe_2O_3	$\frac{CaO+MgO}{SiO_2}$	Міцність,%
1	5,62	8,36	0,88	1,73	0,28	58,60	15,60	64,85	0,67	83,85
2	13,10	8,74	1,10	1,75	0,32	53,91	12,80	62,08	1,50	81,63
3	18,25	7,52	1,40	1,70	0,45	51,40	9,24	61,58	2,40	86,74
4**	10,9	8,5	0,62	0,94	0,05	56,20	13,3	65,41	1,46	82,75

** В якості однієї з складових використано шлак виробництва металевого марганцю з відвалів (склад в %: Mn -14,75; SiO_2 - 28,46; CaO – 44,64; MgO 3,15; Al_2O_3 – 2,43; FeO – 0,17; P – 0,003; C - 0,06; S – 0,10) використано в складах вихідної аглошихти з прогнозованим модулем основності 1,5 та 2,5. Цей матеріал при охолодженні розсипається в тонкодисперсний порошок через перетворення β-$2CaO \cdot SiO_2$ в γ-$2CaO \cdot SiO_2$, яке супроводжується збільшенням обсягу на 12%.*

*** Склад агломерату виробництва ПГЗК.*

Для покращення теплового балансу верхнього шару матеріалу, що спікається з метою збільшення холодної міцності агломерату розроблено спосіб виробництва агломерату, в якому зверху аглошихти перед її запалюванням формують додатковий двокомпонентний теплоізолюючий шар, що містить зворот фракції 3÷5мм та тверде паливо в кількості 5÷6%. В якості палива доцільно використати піровуглець, який отримується шляхом високотемпературного піролізу гідролізного лігніну або іншого матеріалу рослинного походження.

Середній вміст заліза, що є однією з важливих характеристик агломерату, яка визначає його металургійну цінність, склав для агломерату з основністю 0,67 - 58,6%; для агломерату з основністю 1,5 – 53,91%;. для агломерату з основністю 2,4 – 51,40%. Для порівняння вміст заліза в агломераті ПГЗКа становить 56,20%.

Встановлено, що в агломераті з підвищеною основністю (1,5 і вище) залишається частина вільного неошлакованого вапна, вміст якого знаходиться в межах 3-5% від загальної розрахункової маси CaO, що вводиться в вихідну шихту перед її спіканням. Негативний вплив встановленого факту проявляється через гідратацію цієї частки вапна в умовах тривалого зберігання, що призводить до локального руйнування агломерату і в цілому знижує його міцність.

Заміна в складі вихідної шихти 25 ÷ 30% вапняку фракції 0 ÷ 3 мм на його відсів (0 ÷ 1,0мм) або дрібнодисперсне вапно з циклонів газоочисних споруд (>0,1 мм) дозволяє практично виключити в складі готового агломерату наявність вільного вапна за рахунок більш повного зв'язування умовах спікання CaO в олівіни і ферити кальцію. Додатковою і важливою умовою для більш повного зв'язування вапна з утворенням вказаних сполук, особливо при виробництві офлюсованих агломератів для сталеплавильного виробництва (В = 1,5 ÷ 2,0 і вище), є також ретельне перемішування компонентів вихідної шихти.

Виходячи з аналізу відомих даних і на основі отриманих результатів, слід відзначити, що недоліком агломерату підвищеної основності, ефективність застосування якого проявляється в підвищенні швидкості його відновлення, більш швидкому його плавленні і зниженні питомої витрати коксу, є схильність його до розтріскування внаслідок збільшення обсягу при перекристалізації моносилікату ($2CaO \cdot SiO_2$) при 675°C.

Формування мікроструктури агломерату відбувається переважно за рахунок утворення оксидних розплавів при мінімізації розвитку і впливу на цей процес твердофазного взаємодії компонентів шихти. Тому основними

факторами, що впливають на мінералоутворення в шарі агломерату, що спікається при нагріванні до 1400-1500°С і в подальшому інтенсивно охолоджується, є витрата і вид палива та використовуваних флюсів, розрядження під колосниковими решітками.

При розрахунку теплоти мінералоутворення враховували, що при утворенні кальцієвого олівіну, двухкальцієвого силікату та феритів кальцію виділяється теплота, яка стає частиною приходної частини балансу. Ця величина може складати 14640-16740 кДж/100 кг агломерату. Результати розрахунку наведені в таблиці 6.17.

Таблиця 6.17. Результати розрахунку теплоти мінералоутворення при спіканні дослідних шихт

Надходження теплоти	кДж	%	Витрата теплоти	кДж	%
Теплота горіння твердого палива	228010	77,42	Теплота випаровування гігроскопічної вологи	22596	7,67
Теплота горіння сірки та сульфідів	480,5	0,16	Теплота дисоціації гідратів та випаровування гідратної води	34173	11,61
Теплота запалювання та додаткового обігріву спеку, шару	33500	11,37	Теплота розкладання карбонатів	56875	19,31
Теплота шихти	10130	3,44	Теплота дисоціації оксидів	15916	5,4
Теплота повітря, що всмоктується в шар шихти	2390	0,81	Теплота газів, що відходять	42594	14,46
Теплота мінералоутворення	20000	6,8	Теплота готового агломерату	92300	31,35
			Теплові втрати	30000	10,2
Разом	294510,5	100	Разом	294454	100

Результати спікання дослідних шихт підтверджують доцільність застосування агломератів, які отримані з залученням в склад вихідної аглошихти техногенних відходів металургійного та рослинного походження, в доменному та сталеплавильному виробництві.

Аналіз результатів, які отримані, дозволяють сформулювати основні положення, виконання яких на етапах вибору компонентного складу і обґрунтування умов попереднього огрудкування вихідної шихти, а також

умов спікання забезпечить отримання агломератів з високими металургійними властивостями, які стануть тією основою, яка забезпечить при їх використанні досягнення прогнозованих позитивних ефектів:

- застосування в складі вихідної аглошихти ряду техногенних відходів сталеплавильного виробництва (конвертерний шлак, шлами та окалина прокатних цехів, відсіви вапняку, пил газоочисних споруд на основі CaO шлак виробництва металевого марганцю і ряд інших відходів), що при її спіканні забезпечить отримання легкоплавких на основі CaO, SiO_2, FeO і MnO з'єднань. Утворення на їх основі рідкої оксидної фази в необхідній кількості забезпечить зв'язування шихти, що спікається, в міцні шматки агломерату;

- для забезпечення високої «гарячої міцності» агломерату необхідно контролювати витрату палива, яка повинна забезпечувати отримання пористих мало оплавлених агломератів. У цьому випадку, на що вказує і досвід роботи зарубіжних доменних цехів Японії, ФРН, Швеції, при вмісті 5÷10% FeO структура агломерату забезпечить мінімально необхідні взаємні переміщення його структурних складових під дією внутрішніх напружень, які виникають при нагріванні і відновленні агломерату в умовах доменної плавки;

- використання в складі вихідної аглошихти дисперсних відходів вапняку та піролігніну підвищить газопроникність шихти при спіканні і, відповідно, продуктивність агломашини. При цьому, поряд з силікатами оксидів кальцію і магнію, в'яжучою рідкою фазою є також ферити кальцію, температура плавлення яких становить близько 1230°C. Це призводить до того, що утворення при більш низьких температурах міцного агломерату знижує опір зони високих температур в шарі, що спікається і, відповідно, збільшує газопроникність шихти: застосування агломерату з основністю > 1 спрощує умови його транспортування і завантаження в доменну піч. З огляду на його кращу відновлювальність, слід очікувати зниження витрати коксу в умовах доменної плавки, а наявність в його складі легкоплавких фаз

скорочує час формування активних рідко рухомих шлаків (феритний шлях). Це дозволить при їх використанні в сталеплавильному виробництві забезпечити доведення реакцій дефосфорації та десульфурації до більш повного їх завершення.

На основі даних про хімічний, компонентний, фракційний склад дослідних зразків агломератів та їх фізичні властивості в подальшому необхідно провести прогноз технологічних, екологічних та економічних ефектів, які можуть бути отримані при виробництві та їх використанні в промислових умовах виробництва чавуну та сталі.

ВИСНОВКИ

Для умов теплової обробки вихідної суміші, до складу якої вводяться CaO- і FeO- і вуглецевмісні матеріали, найбільш раціональним температурним діапазоном нагріву суміші є 950…1150°С. Підвищення цієї температур призведе до часткового відновлення оксидів заліза, що змінить властивості і функціональне призначення продукту. Зниження температури теплової обробки буде недостатнім для повного переходу $Ca(OH)_2$ в CaO.

Експериментально встановлено, що теплова обробка досліджуваних сумішей при максимально можливій температурі, близькій до 1150°С дозволяє отримати шлакоутворюючий матеріал на основі феритів кальцію. Це дозволить вести шлакоутворення в плавильному агрегаті по швидшому феритному шляху, досягаючи більш швидкого розчинення вапна і раннього шлакоутворення, що є одним з головних умов більш повної завершеності реакцій переводу шкідливих домішок з металу в шлак

Експериментально підтверджена можливість використання порошкоподібного або гранульованого матеріалу з дослідного гематитового концентрату в якості залізорудної компонента вихідної аглошихти з заміною до 60% залізорудної складової вихідної шихти. Встановлено можливість заміни частини металевого брухту (до 50%) дослідними брикетами металізованого напівпродукту з досягненням більш низьких вмістів сірки і фосфору в готовому металі. При використанні комплексного матеріалу на основі дослідного гематитового концентрату, вуглецевого матеріалу і вапна також можлива заміна до 50% кускового вапна на плавку і до 50 -70% твердих матеріалів - окислювачів - залізної руди, агломерату та ін. При цьому досягаються низькі вмісту сірки і фосфору в металі і економія вапна до 8 - 10 кг на тонну сталі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Пирогенетическая переработка некоторых древесных отходов и отходов лущения семян. / Р.И. Кузьмин, С.Н. Шлыков, К.Е. Панкин, Ю.В. Иванова, Т.Г. Панина // Химия растительного сырья. - 2010. - №3. - С. 61-65. http://www.chem.asu.ru/chemwood_old/volume14/2010_03/1003_061.pdf

2. Усенко А.Ю., Губинский М.В., Федоров С.С. Методика исследования процесса нагрева биомассы в потоке горячего воздуха. // Интегрированные технологии и энергосбережение. - № 2. - 2004. - С. 130 – 134.

3. Використання матеріалів рослинного походження в процесах переробки залізовмісних металургійних відходів. / **Мяновська Я.В.,** Мішалкін А.П., Анкудінов Р.В., Токарєв С.І., Дворковой О.І. // Теорія і практика металургії. - № 4. – 2019. – С. 32-43.

4. Исследование свойств шламов газоочисток электросталеплавильного производства с целью вовлечения их в переработку. / Камкина Л.В., **Стовба** Я.В., Колинько О.В. // VIII Всеукраїнська науково-практична конференція «Охорона навколишнього середовища промислових регіонів як умова сталого розвитку України». м. Запоріжжя, ЗДІА, 2012. - С. 108-109.

5. Камкіна Л.В., **Мяновська Я.В.,** Мішалкін А.П. Раціональна технологія використання вапняків в технологічному процесі виплавки сталі. // Міжнародний геологічний форум «Актуальні проблеми та перспективи розвитку геології: наука й виробництво» (Геофорум-2015). м. Одеса. 7-12 вересня 2015 р. У 2 т. – Т. 1. - К.: УкрДГРІ, 2015. - 242 с. - С. 118-121.

6. Патент на винахід № 95743 Спосіб отримання комплексних вуглецевмісних шлакоутворюючих матеріалів багатоцільового призначення Опубліковано 25.08.2011, Бюл.№ 16, 2011р. Пройдак Ю.С., Камкіна Л.В., МІшалкін А.П., **Стовба Я.В.,** Перескока В.В.

7. Способ получения криолита: пат. 0097116860 Россия / МКП C01F754 / Истомин С.П., Веселков В.В., Рагозин Л.В., Мясникова С.Г., Куликов Б.П. / № 97116860/12; заяв. 29.09.97; опубл. 27.10.1999; Бюл. № 30.

8. Повышение эффективности производства вторичного криолита из отходов алюминиевых заводов: На примере ОАО БрАЗ компании "РУСАЛ". Дис. к.т.н. Гавриленко Л.В.

https://www.dissercat.com/content/povyshenie-effektivnosti-proizvodstva-vtorichnogo-kriolita-iz-otkhodov-alyuminievykh-zavodov

9. Рафінування марганцевих сплавів з високим вмістом фосфору, що утворюються при електрометалургійній дефосфорації марганцевої руди./ **Мяновська Я.В**., Мішалкін А.П., Ду Юньшен, Камкіна Л.В., Ісаєва Л.Є., Анкудінов Р.В., Варіцев А.О. // Теорія і практика металургії. - 2019. - № 2. - С.186-188.

10. Концепция выбора рациональных составов рафинирующих смесей на основе техногенных отходов, способов их тепловой обработки и применения в основных процессах производства черных металлов. / А.П. Мешалкин, В.Ю. Камкин, Н.А. Колбин, О.Г. Безшкуренко, Я.С. Синицын. // Теория и практика металлургии. - № 1-2. - 2017. - С. 107-113.

11. Получение синтез-газа в процес се торрификации биомассы. / А.П. Антропов, Р.Л. Исьемин, В.В. Косов, В.Ф. Косов, В.А Синельщиков // Альтернативная енергетика и екологія. - № 10 (102). - 2011. - С. 42-45.

12. Способ получения извести: авт. свид. №1474118 SU; / Н.И. Виниченко, О.Л. Костелов, А.П. Мешалкин, В.К. Рочняк / опубл. 23.04.1989; Бюл. №15.

13. Влияние взаимодействия реакционных зон на удаление серы и фосфора при газопорошковой продувке в конвертерах комбинированного дутья. / А.П. Мешалкин, А. Г. Величко Л.В., Камкина // Nove technologie i osiagniecia w metalurgii i inzynerii materialowej. - Chstochowa: Wydawnictwo Politecnlkiej. - 2008. – P. 345-349. ISBN 978-83-7193.

Матеріали розділу опубліковані [3], [4], [5], [9]

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі виконано теоретичне узагальнення і запропоновано нове вирішення актуальної науково-практичної проблеми, що полягає у фізико-хімічному обґрунтуванні, розробці і впровадженні в металургійне виробництво комплексу раціональних технологічних схем і рішень щодо залучення матеріалів техногенного походження в процеси одержання металів та сплавів з метою зменшення використання імпортованої сировини, скорочення наскрізної втрати провідних компонентів, зменшення витрат викопних видів сировини та палива та покращення екологічно стану промислово розвинутих регіонів України.

1. У процесі видобутку, збагачення, переробки корисних копалин утворюються промислові відходи у вигляді розкривних порід, хвостів флотації і гравітації, металургійних шлаків, золошлаків, різноманітних шламів тощо. Доцільним є залучення техногенних матеріалів у основні металургійні переділи, що дасть змогу збільшити кількість і видів відходів, що переробляються в металургійних агрегатах.

2. Зміна за останні роки хімічного, мінералогічного та гранулометричного складу марганцевих концентратів призвела до зниження якості агломерату та показників його виробництва. Використання низькосортних марганцевих концентратів в агломераційному процесі обмежується їх фізичними, фізико-хімічними властивостями і вмістом шкідливих домішок. Аналіз фізико-хімічних властивостей дрібнодисперсних концентратів 2-го сорту збагачення марганцевих окисних руд Покровського ГЗК показав, що характерна для них зернисто-піщана структура не забезпечує достатньо високу комкуємість аглошихти і не дає змоги при проведенні її грануляції отримати необхідний гранулометричний склад і міцність гранулюємого матеріалу.

3. Виконано рентгеноструктурне дослідження мінерального складу представницьких зразків марганцевих окисних і карбонатного концентратів, вироблених збагачувальними фабриками АТ ПГЗК та окисно-зернистого

концентрату 2 сорту фракції 0-1мм. Встановлено, що в окисних і карбонатних концентратах присутні різноманітні безводні і гідратовані марганцеві мінерали, які складні за хімічним складом, кристалічною структурою. Із застосуванням рентгенівського дифрактометра ДРОН-2 отримані дифрактограми представницьких зразків марганцевих окисно-зернистих концентратів. Виявлено особливі риси мінерального складу марганцевих концентратів, які полягають у відмінності інтенсивності рентгенівського випромінювання марганцевих оксидних безводних і гідратованих мінералів в залежності від вмісту відповідних оксидів марганцю в марганцевих концентратах різних сортів. Мінералогічний склад концентрату 2-го сорту характеризується наявністю значної кількості дрібнозернистих фракцій кварцу, псиломелану, піролюзиту, що мають кристалічну будову і представлених в основному фракцією 0-1 мм.

4. Експериментально визначено та обґрунтовано використання для попередньої підготовки дрібнодисперсних відходів збагачення окисної марганцевої руди, що містить окисно-зернистий концентрат 2-го сорту фракції 0-1мм, реагенту торфгідроксидний. Якість отриманого агломерату: вихід придатного - 81,3%; міцність на удар - 3,0%; міцність на стирання - 1,5%; хімічний склад готового агломерату: $Mn_{заг.}$ - 28,72%, С - 0,91%. Оптимальна кількість в’яжучого реагента торфа гідроксидного становить 6% від маси концентрату 2 сорту 0-1мм.

5. При фрактографічному аналізі спечених зразків виявлена тонка структура зламу. Структура поверхні руйнування характеризується ямковою мікробудовою. Торф пов'язує як великі зерна (ямки) розміром 300...450 мкм, так і дрібні зерна розміром 2,4...3,2 мкм, що призводить до підвищення міцності отриманого агломерату.

6. Встановлено на основі проведених лабораторних та дослідно–промислових спікань можливість повернення 50…70% (проти звичайного 10…15 %) дрібнодисперсного (фракції 0-1 мм) марганцевого окисного концентрату 2 сорту в шихту для виробництва марганцевого агломерату за

рахунок використання реагенту торф гідроксидний (РТГ) у кількості 5…7% з одночасним підвищенням міцності гранул агломерату вдвічі, що досягається зв'язуванням зерен вихідної шихти (2,4…3,2 мкм) гуматом натрію зі складу РТГ. Застосування розробленого способу окомкування зменшує використання імпортованої сировини та зменшує екологічний вплив виробництва марганцевого агломерату на довкілля.

7. Вперше знайдено феномен збільшення міцності готового агломерату за рахунок звуження зони горіння палива та підвищення температури в цій зоні шляхом укладки на поверхню агломераційного пирога двокомпонентного теплоізолюючого шару товщиною 15…25 мм (зі звороту 3…5 мм та активного торфу у кількості 5%) з температурою запалювання 250-300°С, яка є меншою ніж у основного палива шихти (600-750°С) й підвищує швидкість загоряння та кількість спеченого окисленого твердого розчину $CaO•Mn_2O_3$ й зменшення склоподібної фази до 3%. Використання цих даних дозволить підвищувати швидкість спікання, продуктивність процесу агломерації та якість агломерату.

8. На основі аналізу сучасних способів отримання низько фосфористих феросплавів встановлено недоліки розглянутих вище способів дефосфорації марганцевих сплавів, які мають комплексний характер, не дозволяють ефективно використовувати ці способи у промислових умовах виробництва якісних марганцевих феросплавів. На підставі вивчення фізико-хімічних особливостей відомих способів і механізму дефосфорації марганцевих сплавів і аналізу умов досягнення високих ступенів переводу фосфору в шлакову фазу обґрунтована теоретично і експериментально підтверджена доцільність проведення процесу дефосфорації сплаву в одну стадію з використанням брикетованої суміші, яка включає залізну окалину, вапно, боксит та ортосилікат натрію при їх наступному співвідношенню, мас.%: залізна окалина - 52,0…57,4; вапно - 6,2…8,6; боксит - 4,5…6,2; ортосилікат натрію - 30,5…30,4. Досягнута ступінь дефосфорації супутнього марганцевого сплаву становить біля 70%, вміст марганцю в сплаві - 64,6%.

Реалізація дефосфорації за розробленим способом дозволила підвищити коефіцієнт наскрізного вилучення марганцю з вихідної сировини. Виключення зі складу матеріалів для дефосфорації фтористих з'єднань підвищує екологічну чистоту процесу рафінування.

9. Термодинамічний прогноз перебігу реакцій в заданих умовах окислювального рафінування супутнього металу підтверджує можливість отримання двох продуктів: малофосфористого марганцевого шлаку і розплаву на основі заліза і фосфору. Рафінування сплаву при температурі 1500°С може забезпечити отримання малофосфористого шлаку наступного складу (% мас.): MnO − 61,8; FeO − 0,95; SiO_2 − 31,79 та (P) − 0,033, а також металу: C − 0,27; Si − 3,08; P − 7,49; Mn − 6,84 та Fe − 84,19. На підставі вивчення термодинамічних залежностей результатів високотемпературних експериментів встановлено, що найбільш раціональною витратою кисню, що забезпечує досягнення поставлених завдань є ~13 $м^3$. Доцільно в якості окислювачів використовувати кисень повітряного дуття, який вводиться в ванну за допомогою продувної фурми зверху і прокатної окалини. При цьому загальна витрата повітря на 100 кг сплаву повинна становити близько 50 $м^3$ і окалини близько 17 кг.

10. Показана термодинамічна можливість й реалізація процесів відновлення при електролізі води, досліджені процеси відновлення окислених руд у водних розчинах електролітів при низьких температурах нижче 90$^oС$ із здобуттям магнітної фази. Встановлено, що оборотна вода є електролітом і має достатній потенціал для проведення процесу відновлення гематиту при електрохімічній дії без додавання електролітоутворюючих компонентів. Показано, що процес магнетизуючого відновлення гематиту відбувається при одночасному протіканні декількох процесів: прямого відновлення іонів Fe^{3+} до Fe^{2+} : атомарним воднем на залізному катоді, електровідновленням і каталітичною дією іонів $Fe^{2+,}$ що з'являються в електроліті при розчиненні матеріалу сталевого анода. Дослідження показали

можливість застосування процесу електролізу для проведення магнетизації окислених залізних руд.

11. Проведена термодинамічна оцінка можливості використання техногенних відходів в якості вихідної сировини для отримання напівпродукту, придатного для використання у сталеплавильних процесів. Шлами за фізичними властивостями і хімічним складом не відповідають вимогам, що пред'являються аглодоменним і сталеплавильним переділами і не можуть бути використані при виробництві чавуну і сталі без попередньої підготовки і високотемпературної обробки з отриманням міцної оґрудкованої сировини. Встановлено, що при механічному змішуванні вологих залізовмісних шламів з модифікуючою добавкою - торфом активованим, транспортабельність суміші і необхідну для відновлення вмісту вуглецю в ній досягається при введенні у вологі шлами 10-20% торфу активованого.

12. Аналіз результатів спікань показав, що значного впливу на міцність дослідного агломерату заміна концентрату рудою родовища «СУХА БАЛКА» не відбувається. В наведених експериментах висота шару шихти була в межах 290-300 мм. Максимальне розрідження може бути рекомендоване на рівні 500-520 мм вод.ст. Можливим поясненням встановленого позитивного впливу заміни концентрату залізною рудою може бути пов’язано з хімічним складом залізної руди родовища «СУХА БАЛКА», яка містить оксид алюмінію та оксид магнію. Оксид алюмінію сприяє утворенню алюмосилікоферит. Кількість магнетиту зменшувалась, оскільки він витрачався на утворення алюмосилікоферит. Крім того, при кристалізації магній входить в гратки двухкальцієвого силікату та запобігає поліморфному перетворенню $\beta 2CaO \cdot SiO_2 \rightarrow \gamma\ 2CaO \cdot SiO_2$, що впливає на міцність агломерату.

13. Вперше для формування шлакоутворюючих сумішей встановлені раціональні співвідношення вмістів в суміші CaO, лігніну і вологи, при яких досягається гідратація порошкоподібного вапна не більше 50%. Для умов теплової обробки вихідної шлакоутворюючої суміші, до складу якої

вводяться CaO-, FeO- і вуглецевмісні матеріали, найбільш раціональним температурним діапазоном нагріву суміші є 950…1150°С. Підвищення цієї температур призведе до часткового відновлення оксидів заліза, що змінить властивості і функціональне призначення продукту. Зниження температури теплової обробки буде недостатнім для повного переходу $Ca(OH)_2$ в CaO.

14. Експериментально встановлено, що теплова обробка досліджуваних сумішей при максимально можливій температурі, близькій до 1150°С дозволяє отримати шлакоутворюючий матеріал на основі феритів кальцію. Це дозволить вести шлакоутворення в плавильному агрегаті по швидшому феритному шляху, досягаючи більш швидкого розчинення вапна і раннього шлакоутворення, що є одним з головних умов більш повної завершеності реакцій переводу шкідливих домішок з металу в шлак

15. Експериментально підтверджена можливість використання порошкоподібного або гранульованого матеріалу з дослідного гематитового концентрату в якості залізорудної компонента вихідної аглошихти з заміною до 60% залізорудної складової вихідної шихти. Встановлено можливість заміни частини металевого брухту (до 50%) дослідними брикетами металізованого напівпродукту з досягненням більш низьких вмістів сірки і фосфору в готовому металі. При використанні комплексного матеріалу на основі дослідного гематитового концентрату, вуглецевого матеріалу і вапна також можлива заміна до 50% кускового вапна на плавку і до 50 -70% твердих матеріалів - окислювачів - залізної руди, агломерату та ін. При цьому досягаються низькі вмісту сірки і фосфору в металі і економія вапна до 8 - 10 кг на тонну сталі.

16. Економічна ефективність одержання дослідного агломерату АМНВ-2Г від використання 70% концентрату марганцевого 2 сорту фракції 0-1мм та РТГ досягнута за рахунок виключення зі складу вихідної марганцевої шихти руди ОНФ2С фракції 0-50мм та концентрату марганцевого 2 сорту ОГЗК, зменшення кількості руди ООКНФ 1 сорту фракції 0-50 (карбонатна). Вміст марганцю у базовому агломераті та дослідному складає 38,33%.

ДОДАТКИ

ЗАТВЕРДЖУЮ:
Голова правління,
генеральний директор
АТ “Нікопольський завод феросплавів”

Куцін В. С.

“_06_” __07_ 2020 р

АКТ

щодо актуальності теми і впровадження у виробництво в умовах АТ “Нікопольський завод феросплавів” науково-технологічних розробок, узагальнених у дисертаційній роботі

“Наукові та технологічні засади залучення у металургійне виробництво техногенних матеріалів для розширення сировинної бази металургії”

на здобуття наукового ступеню доктора технічних наук зі спеціальності 05.16.02 Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів

к.т.н., доцента кафедри Теорія металургійних процесів та хімії Національної металургійної академії України **Мяновської** Яни Валеріївни

Комісія у складі:

від АТ “НЗФ”:

- Головний інженер Лапін Є.В. (голова комісії);
- Директор з виробництва та технології
- Ольшанський В. І.
- Начальник виробничо-технічного відділу
- Філіппов І.Ю.

від Національної металургійної академії України (НМетАУ):

- проректор з наукової роботи, докт. техн. наук, професор Пройдак Ю.С.;
- докт. техн. наук, професор каф. електрометалургії Гладких В.А.
- докт. техн. наук, професор, зав. Каф. ТМП та Х Ковальов Д.А.

склала цей акт щодо актуальності теми і впровадження у виробництво в умовах АТ “НЗФ” отриманих у дисертаційній роботі Мяновської Я.В. наукових и технологічних засад, експериментальних результатів і дослідно-промислових розробок, які дозволили на основі узагальнення і аналізу одержаних матеріалів досліджень впровадити у виробництво ресурсозберігаючі процеси і технологічні засади залучення в умовах АТ “НЗФ” марганцевих концентратів 2 сорту фракції 0-1мм за розробленою технологією їх попередньої підготовки шляхом застосування зв’язуючого і на основі цього концентрату розробити і впровадити науково обґрунтовану ресурсозберігаючу технологію виробництва марганцевого агломерату в умовах аглоцеху АТ “НЗФ”.

Актуальність теми дисертаційної роботи. Україна займає одне з провідних місць у світі за обсягами виробництва мінеральної сировини. Щорічний видобуток гірської маси з діючих природних родовищ України становить близько 2 млрд.т. Понад 60…70% видобутої сировини низької металургійної якості, накопичується у відвалах, формуючи на їх основі техногенні родовища. Рівень використання техногенних матеріалів промислових виробництв України, на відміну від передових країн світу, в яких він досягає 80%, становить лише 12…15%. Утворення значної кількості відходів стає проблемою для навколишнього середовища та супроводжується втратою видобутих матеріалів та відсутності подальшого їх залучення у виробництво металів та сплавів. Використання техногенних матеріалів потребує наукового обґрунтування та розробки інноваційних технологічних рішень виробництва матеріалів металургійного призначення, що включає теоретичне обґрунтування фізико-хімічних умов протікання процесів для повного використання корисних властивостей техногенних матеріалів, розробку ресурсозберігаючих, енергоефективних технологічних рішень по їх реалізації в основних процесах виробництва металів та сплавів. Таким чином, залучення у металургійне виробництво техногенних матеріалів для розширення сировинної бази металургії є актуальною проблемою, а одержані наукові і практичні результати сприятимуть розширенню видів матеріалів техногенних родовищ для одержання металів та сплавів.

Основні науково-технологічні розробки, що виконані у дисертаційній роботі і впроваджені у виробництво в умовах АТ "НЗФ"

1.Досліджено можливості й доказана перспективність застосування реагенту торф гідроксидний (РТГ) у кількості 5…7% у вихідній шихті для виробництва марганцевого агломерату, що дозволило збільшити до 50…70% використання дрібнодисперсного марганцевого концентрату 2 сорту фракції 0-1 мм у шихті за рахунок впливу РТГ на підвищення міцності утворених гранул огрудкованої шихти з 1,62 до 3,27, на відміну від традиційних методів огрудкування, шляхом рівномірного розподілення РТГ в шихті та зв'язування як крупних зерен розміром 300…450 мкм, так і мілких зерен розміром 2,4…3,2 мкм. Позитивний вплив РТГ на комкуємість дрібнодисперсних матеріалів зумовлено присутністю у складі реагенту гумінових речовин, які мають характерну високу реакційну здатність утворювати міцні зв'язки з молекулами речовин, які включені в кристалічну структуру мінералів.

Застосування розробленого способу окомкування сприяло залученню у процеси огрудкування більшої кількості дрібних продуктів видобутку та збагачення сировини для вирішення задач зменшення використання імпортованих сировинних матеріалів та вирішення екологічних проблем довкілля.

2. Прямими експериментами показано, що для досягнення високих технологічних властивостей дослідного агломерату запропоновано та використано при агломерації введення додаткової теплоти у верхньому шарі агломерату шляхом укладки зверху на аглошихту двокомпонентного

теплоізолюючого шару товщиною 15…25 мм із звороту 3…5 мм та палива у кількості 5% з температурою запалювання 250-300°С, меншою ніж у основного палива шихти 600-750°С, що співпадає з кількістю палива, що знаходиться безпосередньо в аглошихті, що спікається. Це дозволило збільшити міцність готового агломерату за рахунок звуження зони горіння палива та підвищення температури в цій зоні при підвищенні швидкості горіння активного торфу та збільшення кількості окисленого твердого розчину $CaO \cdot Mn_2O_3$ і зменшення кількості склоподібної фази до 3%, що забезпечує підвищення виходу кондиційного продукту агломерації.

3. Результатами моделювання термодинамічної рівноваги у системі метал–шлак–газ обґрунтовано вплив температури на процес спікання марганцевого агломерату з метою одержання стабільних компонентів в інтервалі температур 900-1300°С. Передбачені розрахунком мінеральні утворення виявлені методом РСМА в структурі дослідного агломерату, одержаного при варіюванні складу вихідної шихти та її компонентів з визначеною кількістю дрібнодисперсного марганцевого концентрату 2 сорту фракції 0-1мм. Встановлено, що при вмісті вуглецю у вихідній шихті на рівні 9…11% марганець має тенденцію знаходитись у моно оксидній фазі без утворення значної кількості силікатів марганцю. Це набуває значення при відновленні марганцю вуглецем при виплавці феросилікомарганцю без енергетичних витрат на руйнування силікатної фази. Застосований метод розвиває уявлення про процеси формування раціонального складу марганцевого агломерату з використанням різних техногенних матеріалів.

4. При проведенні спікань в умовах АТ “НЗФ” були отримані дослідні агломерати. Наважка аглопалива становила 8,5% при висоті шару шихти 340-350 мм, температура запалювання 1000°С. Температура в колекторі напівчистого газу склала 120-130°С, розрядження 730-780 кг/м^2. У розвантажувальній частині агломашини пиріг агломерату мав виражену зону горіння перед гратами заввишки до 1/5 пирога. На зламі пирога агломерату не спостерігалося вогнищ горіння. Продуктивність агломашини склала 60-66 т/годину, вихід повернення 40%. Отриманий в ході експериментів агломерат при використанні в шихті 70% окисно-зернистого концентрату 2 сорту фракції 0-1мм задовольняє вимогам технологічної інструкції і стандарту підприємства по міцності і хімічним складом.

Таблиця - Хімічний склад і міцність дослідних агломератів

№ зразку	Хімічний склад,%								Міцність
	Mn	SiO_2	CaO	Fe	C	P	Основність	MgO	
1	40.2	22.7	6.5	3.2	0.5	0.19	0.38	2.2	78.3
2	41.1	22.4	6.5	3.7	0.4	0.2	0.39	2.1	77.7
3	40.5	24.2	6.7	3.7	0.5	0.18	0.35	1.85	78.9
4	38,8	23.5	6.8	3.5	0.3	0.2	0.38	2	78.6
5	39.1	23.6	7.1	3.9	0.4	0.17	0.4	2.2	79.1

Розрахунок економічної ефективності від використання 70% концентрату марганцевого 2 сорту фракції 0-1мм та РТГ при виробництві агломерату АМНВ-2Г

Матеріал	Вміст марганцю	База, на 1 т	Агломерат с 70%концентрату 2 сорту 0-1мм на 1т	Відхилення +/- від бази
		Кількість	Кількість	
Концентрат марганцевий окислений 1 сорт	45,5	0,163	0,204	+0,041
Руда ОНФ2С 0-50	35,5	0,474		не застосовували
Концентрат марганцевий 2 сорт 0-1мм	33,3		0,794	
Концентрат марганцевий 2 сорт ОГЗК	38,5	0,150		не застосовували
Руда ООКНФ 1 сорт 0-50 (карбонатна)	30	0,298	0,136	-0,162
Усього марганцевої сировини		1,085	1,134	+0,049
Вапняк		0,069	0,070	+0,001
ПШШС		0,072		не застосовували
РТГ		0	0,048	+0,048
Усього іншої сировини		0,141	0,118	-0,023
Усього задано		1,226	1,252	+0,026
Марганець в агломераті		38,33	38,33	

Економічна ефективність одержання дослідного агломерату АМНВ-2Г від використання 70% концентрату марганцевого 2 сорту фракції 0-1мм та РТГ досягнута за рахунок виключення зі складу вихідної марганцевої шихти руди ОНФ2С фракції 0-50мм та концентрату марганцевого 2 сорту ОГЗК, зменшенння кількості руди ООКНФ 1 сорту фракції 0-50 (карбонатна). Вміст марганцю у базовому агломераті та дослідному складає 38,33%.

Лапін Є.В. (голова комісії)

Ольшанський В. І.

Філіппов І.Ю.

Пройдак Ю.С.

Гладких В.А.

Ковальов Д.А.

ЗАТВЕРДЖУЮ
Голова правління - Генеральний директор
АТ «Нікопольський завод феросплавів»,
д.т.н.
Куцін В.С.
__”07” вересня_ 2020 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ
Ректор Національної металургійної академії України,
член-кор НАНУ
Величко О.Г.
____”03”_ вересня _____ 2020 р.

А К Т

впровадження результатів дисертаційної роботи
«Наукові та технологічні засади залучення у металургійне виробництво техногенних матеріалів для розширення сировинної бази металургії»
к.т.н., доцента Національної металургійної академії України
Мяновської Яни Валеріївни

На Нікопольському заводі феросплавів використані результати досліджень Мяновської Я.В. по її дисертаційній роботі «Наукові та технологічні засади залучення у металургійне виробництво техногенних матеріалів для розширення сировинної бази металургії» на здобуття наукового ступеня

доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.02. Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів.

На основі досліджень властивостей та встановлення температурно-часових схем обробки: розроблено склади вихідних шихт для отримання шлакоутворюючих сумішей, що включають нетрадиційні вуглецевмісні матеріали і техногенні матеріали металургійного виробництва, застосування яких дозволяє проводити десульфурацію і дефосфорацію сплавів.

Використання розроблених шлакоутворюючих сумішей дозволило отримати сплави з низьким вмістом фосфору на рівні рекомендованих стандартів, що має важливе значення при використанні феросплавів для розкислення металу в процесах виробництва якісної сталі. Заміна коксу менш дефіцитними рослинними матеріалами сільськогосподарського походження призводить до економії коксу. Це обумовлено появою в складі обпаленої шлакоутворюючої суміші піровуглецю, що має високу активність і приймає участь в процесах відновлення.

Для отримання активної по відношенню до домішок сплаву шлакоутворюючої суміші використана оригінальна установка, розроблена в ході досліджень, в якій суміш вихідних компонентів обробляється в потоці відхідних нагрітих газів. Обробка проводиться в двох агрегатах - високотемпературному і низькотемпературному. Більш повне використання потенціалу енергії газів, що відходять, його теплової та паливної складових, дозволили

при виробництві ШОС знизити витрату природного газу до 70% і додатково отримати в низькотемпературному реакторі новий матеріал з високим вмістом активного піровуглецю.

Розроблені шлакоутворюючі суміші використані при обробці супутнього високо фосфористого марганцевого сплаву, що утворюється при одержанні шлаку марганцевого мало фосфористого, який використовують в якості марганецьвмісного компонента шихти при виплавці переробного силікомарганцю і металевого марганцю. Другим продуктом плавки є супутній високофосфористий феромарганець наступного складу, %: марганець 35…55; залізо 27…47; кремній 0,1…0,3; фосфор 4…4,5; вуглець 3,5…4,0.

В складі компонентів вихідної шлакоутворюючої суміші рафінуючого призначення використовували в якості окислювача прокатну окалину ($FeO+Fe_2O_3$). В якості компонентів, призначених для створення умов для переводу домішок сплаву в шлакову фазу, використовували матеріали на основі CaO, Al_2O_3 та ортосилікат натрію Na_4SiO_4. Попередньо брикетована суміш на основі залізної окалини, вапна, бокситу та ортосилікату натрію мала склад при наступному співвідношенню компонентів суміші, ваг.%: залізна окалина - 52,0…57,4; вапно - 6,2…8,6; боксит - 4,5…6,2; ортосилікат натрію - 30,5…30,4.

Досягнута ступінь дефосфорації супутнього марганцевого сплаву становить біля 70%, вміст марганцю в сплаві - 64,6%. Реалізація дефосфорації за розробленим способом дозволила підвищити коефіцієнт наскрізного вилучення марганцю з вихідної сировини. Виключення зі складу матеріалів для дефосфорації фтористих з'єднань підвищує екологічну чистоту процесу рафінування.

Від АТ "НЗФ":
Головний інженер
Лапін Є.В.

Від НМетАУ:
Начальник НДЧ
Репях С.І

Директор з виробництва та технології
Ольшанський В.І.

Завідувач кафедри ТМП та Х
Ковальов Д.А.

Начальник виробничо-технічного відділу
Філіппов І.Ю.

Проф., д.т.н.
Гладких В.А.

ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор по інжинірингу
ПАТ «АЗОВСТАЛЬ»

Левченко В.І.

”07” вересня_ 2015 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ
Ректор Національної
металургійної академії України,
член-кор НАНУ

Величко О.Г.

”03”_вересня _____ 2015 р.

А К Т

впровадження результатів дисертаційної роботи
«Наукові та технологічні засади залучення у металургійне виробництво техногенних матеріалів для розширення сировинної бази металургії»
к.т.н., доцента Національної металургійної академії України
Мяновської Яни Валеріївни

На ПАО «МК»АЗОВСТАЛЬ» використані результати досліджень по утилізації залізовмісних шламів при отриманні металізованої сировини, одержані при виконанні науково-дослідної роботи «Розробка рекомендацій по утилізації залізомістячих шламів ПАО «МК «Азовсталь» при одержанні металізованої сировини», які є складовою дисертаційної роботи к.т.н., доц. Мяновської Я.В.

Результати комплексного дослідження хімічного складу і властивостей залізовмісних шламів ЦВС ПАТ «МК«Азовсталь», процесів їх попередньої підготовки, високотемпературної підготовки дозволили розробити рекомендації по утилізації дрібнодисперсних залізовмісних відходів.

Шлами ЦВС за фізичними властивостями і хімічним складом не відповідають вимогам, що пред'являються аглодоменним і сталеплавильним переділами і не можуть бути використані при виробництві чавуну і сталі без попередньої підготовки і високотемпературної обробки з отриманням міцної огрудкованої сировини.

Встановлено, що при механічному змішуванні вологих залізовмісних шламів з модифікуючою добавкою - торфом активованим, транспортабельність суміші і необхідний для відновлення вміст вуглецю в ній досягається при введенні у вологі шлами 10-20% торфу активованого. Попереднє змішування шламів з відстійника з торфом активованим здійснюють рудногрейферним краном, з подальшим пошаровим укладанням суміші в штабель, де здійснюється усереднення суміші і її вилежування. Остаточне змішування з введенням попередньо усередненої суміші сполучного проводять в двох валькових шнекових змішувачах типу крок 38 продуктивністю 45 $м^3$/годину.

Отримана суміш направляється в агрегат для її термічної обробки. При необхідності, отриману суміш брикетують на пресах-грануляторах типу УСМ-12 продуктивністю 50 т/годину.

В якості агрегату для термічної обробки шламо-торф'яної суміші або гранул з неї рекомендуються вдосконалені щілинні печі, об'єднані в одному агрегаті типу коксової батареї. В даному агрегаті забезпечуються: безконтактний нагрів суміші або брикетів з передачею тепла через стінку і необхідний температурно-тепловий рівень процесу; можливість допалення газоподібних продуктів реакції відновлення, що знижує витрати на переділ матеріалу.

Охолодження готового продукту здійснюється за технологією сухого і водяного гасіння. Для отримання напівпродукту в рідкому стані рекомендується збрикетовану суміш шламів плавити з коксом в низькошахтних печах типу «киснева вагранка».

Виконання запропонованих рекомендацій дозволяє отримати металізовану сировину, що відповідає за якісними показниками вимогам доменного і сталеплавильного виробництв.

Від ПАТ «МК»Азовсталь:
нач. технологічного управління

Сидорчук Р.С.

Від НМетАУ:
Начальник НДЧ
Репях С.І

Завідувач кафедри ТМП та Х
Ковальов Д.А.

Проф., д.т.н.
Гладких В.А.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Перший проректор НМетАУ
Докт.техн.наук.
проф. Іващенко В.П.
«_17_» червня 2020 р.

А К Т

про впровадження в навчальний процес матеріалів дисертаційної роботи та тему: «Наукові та технологічні засади залучення у металургійне виробництво техногенних матеріалів для розширення сировинної бази металургії».

Комісія у складі: начальника учбової частини Пульпінського В.Б., зам. декана металургійного факультету, доц. Гришина О.М., завідувача кафедри теорії металургійних процесів та хімії проф. Ковальова Д.А. склали даний акт про наступне.

Результати дисертаційної роботи на тему: «Наукові та технологічні засади залучення у металургійне виробництво техногенних матеріалів для розширення сировинної бази металургії», поданої на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.02 «Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів», що виконана доцентом кафедри теорії металургійних процесів та хімії Мяновською Я.В., з 1 вересня 2020 року впроваджено в навчальний процес Національної металургійної академії України і використовуються при виконанні кваліфікаційних робіт бакалаврів і магістрів та при викладанні дисциплін: “Ресурсозбереження та охорона довкілля”, “Екологія металургійних виробництв”, “Ресурсозбереження в технологіях одержання металів та сплавів”, “Моделювання та оптимізація технологічних процесів в металургії”, “Інноваційні технології переробки матеріалів техногенних родовищ”, “Теорія металургійних процесів”.

Начальник учбової частини В.Б.Пульпинський

Зам. декана металургійного факультету О.М.Гришин

Завідувач кафедри ТМП та Х Д.А.Ковальов