

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ**

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ШУВАЄВ СЕРГІЙ ПАВЛОВИЧ

УДК 669.15'03241-168:622.341(043.3)

ДИСЕРТАЦІЯ

**РОЗРОБКА, ОСВОЄННЯ І ВПРОВАДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ
ВИРОБНИЦТВА МАРГАНЦЕВОГО АГЛОМЕРАТУ ТА
МАРГАНЦЕВИХ ФЕРОСПЛАВІВ З ВИКОРИСТАННЯМ
КОНЦЕНТРАТУ ВИСОКО ІНТЕНСИВНОЇ МАГНІТНОЇ СЕПАРАЦІЇ
ШЛАМУ**

Спеціальність 05.16.02 – «Металургія чорних
і кольорових металів та спеціальних сплавів»

136 Металургія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

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

-----С.П. Шуваєв

**Науковий керівник – Гасик Михайло Іванович, академік НАНУ,
доктор технічних наук, професор**

Дніпро – 2018

АНОТАЦІЯ

Шуваєв С.П. Розробка, освоєння і впровадження технології виробництва марганцевого агломерату та марганцевих феросплавів з використанням концентрату високоінтенсивної магнітної сепарації шламу

Дисертація на здобуття наукового ступеню кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.02 – *Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів*», 2018.

Дисертація присвячена вирішенню актуальної задачі ГМК України – розробці, дослідженню, промислового освоєння і впровадженню наскрізної технологічної схеми і процесів виробництва концентрату за технологією високоінтенсивної магнітної сепарації (ВММС) лежалих шламів відпрацьованих шламонакопичувачів, марганцевого агломерату і виплавки конкурентоспроможних марганцевих феросплавів з різним вмістом фосфору, експорт яких забезпечує збільшення валютних надходжень в бюджет України. Представлена загальна характеристика Покровського родовища марганцевої руди у складі Нікопольського марганцеворудного басейну. Проаналізовані принципова і кількісно-якісна схема збагачення оксидної марганцевої руди і сортамент концентратів. На збагачувальній фабриці АТ ПГЗК корисне вилучення марганцю з руди в концентрати складає 73,74%. Вихід шламу збагачення руди 59,64%. В шламонакопичувачах заскладовано 129,5 млн.т шламу з середнім вмістом 12,3% Mn. Розроблена і освоєна технологія сепарації шламу з виробництвом концентратів. Розраховані корисні об'єми карт шламонакопичувачів складають не більш 5 років. Продовжити термін заповнення шламонакопичувачів «Криві Луки» і «ЧЗФ» при сталому виробництві концентратів можливо за умови впровадження розробленої технології високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації лежалих шламів.

Узагальнені і сформульовані основні напрямки наукових і прикладних досліджень виробництва концентратів за технологією ВММС, з їх використанням виробництва марганцевого агломерату марки АМ-2, та виплавки марганцевих феросплавів з регламентованим вмістом фосфору. Узагальнені і проаналізовані теоретичні та експериментальні дані щодо газодинамічних, теплофізичних, фізико-хімічних явищах і закономірностях, які передбачають параметри процесу агломерації. Розроблені інноваційні підходи до аналітичних досліджень з використанням комп'ютерного моделювання впливу основних факторів на завершеність агломераційного процесу. Виконано комп'ютерне моделювання термодинамічної рівноваги однотипних фаз при спіканні агломераційної шихти з заміною рудних концентратів у складі суміші концентратом ВММС (ТУ У 07.2-00190928-007:2012) зі шламу шламонакопичувача. Приведені матеріали масштабного дослідно-промислового освоєння і впровадження виробництва агломерату (39,81–40,06% Mn) з використанням концентрату ВММС в умовах БЗАФ на модернізованій агломераційній машині К 4-50 площею спікання 65 м², а також в умовах агломераційного цеху АТ НЗФ на агломераційній машині АКМ-5-105.

Досягнуто регламентована питома продуктивність агломераційних машин при агломерації розробленої агломераційної шихти. Розроблено, науково обґрунтовано та впроваджено технології виплавки шлаку марганцевого переробного ШМП-78 з використанням агломерату АМ-2 и АМНВ-2 виробництва БЗАФ АТ ПГЗК і агломераційному цеху АТ НЗФ та виплавки марганцевих феросплавів у феросплавних печах АТ ЗФЗ. Основні положення, параметри і режими виробництва марганцевих концентратів ВММС, з їх використанням марганцевого агломерату АМ-2 і АМНВ-г увійшли до змісту технологічних інструкцій виробництва агломерату з впровадженням їх на період до 2024 р.

Теоретичні дослідження процесів агломерації марганцевих концентратів базуються на основних положеннях фізичної хімії і теорії металургійних процесів. Розрахунки термодинамічної рівноваги оксидних систем, адекватних агломераційним, базуються на основі теорії Гіббса. Визначення хімічного, мінерального складу концентратів, агломерату, шлаку виплавки марганцевих феросплавів виконано на рентгенофлуоресцентних спектрометрах ARL 9900, ARL 9800. Масові долі елементів визначались відповідно методики виконання вимірів РНД 35-36-2011 (ЦЗЛ АТ «НЗФ»). Рентгеноструктурні дослідження концентратів агломерату виконані на приборах ДРОН-2 и Ultima IV (Rigaku, Япония), термічні явища і теплові ефекти на деріватографі DERIVATOGRAPH-Q-1500-H. Визначення раціональних складів компонентів аглошихти, параметрів виробництва марганцевого агломерату виконано при дослідно-промисловому освоєнні технології виробництва марганцевого агломерату на агломашині К 4-50 БЗАФ.

Вперше створена фізико-хімічна модель і виконано вибір характеристик однотипних фаз («рідка», монооксидна, олівінова, тетраедрична шпінель, галаксит) для комп'ютерного моделювання термодинамічної рівноваги фаз у багатокомпонентних оксидних системах, адекватних агломераційної шихти.

Вперше на основі виконаного комп'ютерного моделювання термодинамічної рівноваги однотипних фаз в межах температур 900–1300°C Встановлено склад рівноважних фаз при 1300°C: шлакова 2,14%, монооксидна 8,33%, олівінова 79,53%, тетра-шпінельна 4,74%, галаксит (MnAl_2O_4) 5,26% при розподілі елементів поміж фаз (min – max, %): марганець у монооксидній фазі 58,40 – 70,57; кремній у олівіновій фазі 14,44 – 14,47, фосфор у рідкій фазі 10,98 – 18,41.

Вперше виконано комплексне рентгеноструктурне дослідження мінералогічного складу і параметрів кристалічних решіток базових мінералів у структурі рудного концентрату 1-го сорту, концентрату ВММС шламу 2-го

сорту і агломерату АМ-2. Виконано аналіз рентгенівських дифрактограм і відзначені особливості мінерального складу рудного концентрату і концентрату ВММС шламу.

Вперше виконано комп'ютерне моделювання термодинамічної рівноваги фаз у багатокомпонентній системі метал (феросилікомарганець)–шлак–газ при зміні температури від 1600 до 1800°C; статистичною обробкою результатів моделювання даних отримані кореляційні залежності коефіцієнтів вилучення марганцю η_{Mn} (%) і кремнію η_{Si} із шлакової фази у металеву.

Вперше науково обґрунтовано вплив температури на процес виплавки феросилікомарганцю на основі даних комп'ютерного моделювання термодинамічної рівноваги компонентів у системі метал–шлак–газ методом мінімізації енергії Гіббса з урахуванням залежності ентальпії, ентропії, теплоємності і енергії Гіббса від температури в інтервалі 1600–1800°C.

На підставі теоретичних і прикладних досліджень у роботі в період 2012–2016 р.р. розроблена і впроваджена в умовах БЗАФ інноваційна технологія виробництва марганцевого агломерату 2-го сорту (34,5% Mn) з залученням шламу відпрацьованих шламонакопичувачів («Криві Луки» і «ЧЗФ»), одержаних методом високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації.

В період 2012–2016 р.р. в умовах ЦПШ БЗАФ на створеній ділянці УМС-1 по розробленій технології було перероблено 4017,2 тис.т шламу і вироблено 530,9 тис.т валового марганцевого концентрату, у тому числі класів крупності 10–1 мм 138,9 тис.т (34,9% Mn) і класу крупності 1–0 мм 391,4 тис.т (34,03% Mn). При цьому корисне вилучення марганцю із шламу у концентрат складає 34,5%. У 2016 р. (IV квартал) на ділянці УМС-2 було перероблено 433,0 тис.т шламу (суха вага, 14,2% Mn) і вироблено 70,6 тис.т концентрату 2-го сорту. Загальна кількість виробленого концентрату 2-го сорту у 2017 р. (проект) становить 500,3 тис.т, у тому числі класу крупності

10 – 1 мм 62,7 тис.т (34,48 % Mn) і класу крупності 1 – 0 мм 437,0 тис.т (34,08 % Mn).

На підставі даних розробленого проекту виконана поетапна модернізація агломашини К 4-50 і агломераційного обладнання, підвищена площа спікання агломашини від 50 до 65 м². Впроваджена установка сухої очистки пилогазових викидів, витяжна шахта очищеного газу підвищена до 100 м, що дозволило досягти викидів пилу до нормованих показників.

З використанням марганцевого агломерату АМ-2 виробництва БЗАФ на ПАТ ЗФЗ розроблена і впроваджена виплавка феросилікомарганцю і низькофосфористого високовуглецевого переробного шлаку, що забезпечило виплавку марганцевих феросплавів високої конкурентоспроможності по регламентованому вмісту фосфору як шкідливої домішки.

Ключові слова: марганцева руда, збагачення, концентрати, шлами, магнітна сепарація, агломерація, мікроструктура, механічні властивості, виплавка марганцевих феросплавів, екологія.

ABSTRACT

Shuvaev S.P. Development, pilot-industrial development and implementation of the technology of manganese agglomerate production using the concentrate of HIMS (high-intensity wet magnetic separation of sludge) and smelting of manganese ferroalloys.

Dissertation for the degree of a candidate of technical sciences in specialty 05.16.02 – Metallurgy of ferrous and nonferrous metals and special alloys ", 2018.

The dissertation is focused on solving the urgent task of the MMC of Ukraine – development, research, industrial development and implementation of the through-flow technological scheme and processes for the production of concentrate using the technology of high-intensity magnetic separation (HIMS) of stored

slimes of spent slag depositions, manganese agglomeration and smelting of competitive manganese ferroalloys with different phosphorus content, the export of which provides an increase in foreign exchange earnings in the budget of Ukraine.

The general description of the Pokrovsky deposit of manganese ore in the composition of the Nikopol manganese ore basin is presented. Principal and quantitative-qualitative scheme of enrichment of oxide manganese ore and assortment of concentrates are analyzed. At the concentrating factory of PJSC OGOK, the useful removal of manganese from ore into concentrates is 73,74%. Output of sludge ore enrichment of 59,64% and 129,5 million tons of sludge with an average content of 12,3% Mn is found in the sludge storage. The technology of slurry separation with production of concentrates is developed and mastered. Calculated useful volumes of slurry storage cards are no more than 5 years. To prolong the deadline for filling the slag cards "Luki Curves" and "ChZF" with the steady production of concentrates is possible only with the introduction of the development of technology for high-intensity wet magnetic separation of stored slimes.

The main directions of scientific and applied research of production of concentrates based on the technology of HIMS are generalized and formulated, with their use of manganese agglomerate production of AM-2 grade, and with smelting of manganese ferroalloys with regulated phosphorus content. Theoretical and experimental data on gas-dynamic, thermophysical, physical-chemical phenomena and regularities of predicting parameters of agglomeration process were also generalized and analyzed. Innovative approaches to analytical research with the use of computer modelling of the influence of the main factors on the completion of the agglomeration process are developed. A computer simulation of the thermodynamic equilibrium of the same type phases was performed at the sintering of an agglomeration charge with the replacement of ore concentrates in the mixture of the concentrate of the HIMS (TU U 07.2-00190928-007:2012) from the sludge slurry storage device. The materials of large-scale experimental and

industrial development and the introduction of agglomerate production (39,81–40,06% Mn) using the VMPM concentrate without and using the RTG reagent in the conditions of BOAF in modernized sinter machine K 4-50 sintering area 65 m², as well as in the conditions of the agglomeration division of JSC NZF on the agglomeration machine AKM-5-105. The regulated specific productivity of agglomerates has been achieved with the agglomeration of the agglomerate charge developed. Technology of smelting of slag of manganese processed ShMP-78 with the use of agglomerate AM-2 and AMNV-2 produced by BOAF PAO OGOK and agglomeration division of JSC NZF was developed and scientifically justified, and was introduced for smelting of manganese ferroalloys in ferroalloy furnaces of JSC ZFZ.

The main provisions, parameters and modes of production of manganese concentrates of HIMS, with their use of manganese agglomerate AM-2 and AMNV-g were included in the content of technological instructions for the production of agglomerate with the introduction of them for the period up to 2024.

Key words: manganese ore, enrichment, concentrates, sludges, magnetic separation, agglomeration, microstructure, mechanical properties, smelting of manganese ferroalloys, ecology.

ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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

1. 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. (**Index Copernicus, Ulrich**).
2. С.П. Шуваев, Ю.И. Коркодола, Л.А. Куцевол, М.И. Гасик, А.В. Жаданос. Интегральная экологическая характеристика производства марганцевого агломерата на БОАФ и математическое моделирование распространения

технологических и аспирационных пылегазовых выбросов в окружающую среду // СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ МЕТАЛУРГІЇ. Том 19, Випуск 1 (2016). НАУКОВІ ВІСТІ. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2016. – С. 215-225. (**Index Copernicus, Ulrich**).

3. С.П. Шуваев, А.П. Кравченко, М.И. Гасик Исследование влияния обогащенных оксидами K_2O и Na_2O шлаков ферросиликомарганца на стойкость углеродистой футеровки ферросплавных печей // Metallургическая и горнорудная промышленность. -2005. - №1. - С. 17 - 19.(**Scopus** <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6508384576>).
4. А.П. Кравченко, С.П. Шуваев, М.И. Гасик Опытнo-промышленные исследования выплавки ферросиликомарганца с использованием в шихте нетрадиционных углеродистых восстановителей // Metallургическая и горнорудная промышленность. -2004. - № 3. - С. 41 - 44. (**Scopus** - <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6508384576>).

Статті у наукових фахових виданнях:

5. С.П.Шуваев, Ю.И.Коркодола, Л.Л.Куцевол, М.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 1. Характеристики производственных мощностей по добыче марганцевой руды и технологической схемы ее обогащения // Экология и промышленность. 2017. - № 1. - С. 13-20.
6. С.П. Шуваев, Ю.И. Коркодола, Л.Л. Куцевол, М.И. Гасик, А.В. Жаданос. Комплексный анализ экологического воздействия производственной деятельности ПАО «ОГОК» на окружающую среду и разработка мероприятий по обеспечению дальнейшего устойчивого развития предприятия. Часть 2. Оценка эффективности мероприятий по сокращению объема пылегазовых выбросов при производстве марганцевого агломерата на Богдановской обогатительной фабрике // Экология и промышленность. – 2017. - № 2. – С. 12-18.
7. С.П. Шуваев, М.И. Гасик, А.В. Жаданос, А.С. Сальников, Ю.Н. Бортников. Рентгеноспектральный микроанализ химсостава структурных фаз марганцевого концентрата высокоинтенсивной магнитной сепарации шлама отработанного шламонакопителя // Теория и практика металлургии. – 2017. – № 1-2 – с. 13-17.

8. А.И.Михалев, А.Н.Овчарук, С.П.Шуваев, М.И.Гасик. Компьютерное моделирование термодинамики углеродовосстановительного процесса выплавки марганцевых ферросплавов в реальных условиях промышленного производства // Сучасні проблеми металургії. Наукові вісті. № 20. – 2017. – С. 43-54.
9. М.И. Гасик, С.П. Шуваев, В.В. Подвысоцкий, В.И. Батраков. Разработка технологии и оборудования для окомкования марганецсодержащей пыли сухих газоочисток ферросплавных печей с коксовой мелочью // Металлургическая и горнорудная промышленность. -2006. - №2. - С. 22 - 27.
- 10.С.П. Шуваев, М.И. Гасик, В.В. Подвысоцкий, В.И. Батраков. Исследование распределения оксидов Na_2O и K_2O между продуктами плавки при получении ферросиликомарганца и ферромарганца в рудовосстановительных электропечах // Металлургическая и горнорудная промышленность. -2005. - №6. - С. 20 - 24.

Статті у періодичних виданнях:

- 11.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.
- 12.М.М. Гасик, М.И. Гасик. С.П. Шуваев. Моделирование термодинамического равновесия фаз комплексных оксидных систем в процессе агломерации марганцевых концентратов. // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2017. - № 3. – С. 22-28.
- 13.С.П.Шуваев, М.И.Гасик, П.И.Пилов, Ю.С.Мастыка, В.Ю.Шумов, Л.З.Гребенюк. Комплексное обогащение марганцевых продуктов со стадией высокоинтенсивной магнитной сепарации и определение магнитных свойств марганцевых концентратов и агломерата // Металлургическая и горнорудная промышленность.–2017.-№1.– С. 35-44.
- 14.С.П. Шуваев. М.М. Гасик, М.И. Гасик. Исследование закономерности изменения энергии активации вязкого течения марганецсодержащих шлаковых систем выплавки ферросиликомарганца в зависимости от химсостава и температуры // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2017. - № 5. – С. 13-20.

15. В.С. Куцин, В.И. Ольшанский, С.П. Шуваев, М.И. Гасик. Разработка и промышленное освоение технологии производства марганцевого агломерата АМ-2 с вовлечением в аглошихту концентрата обогащения шламов отработанного шламонакопителя // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2016. - № 6. – С. 8-14.
16. С.П. Шуваев, В.И. Бондарец, Л.Л. Куцевол, М.И. Гасик. Опытное-промышленное крупнотоннажное производство марганцевого агломерата АМ-2 с вовлечением в шихту концентрата магнитного обогащения шламов отработанных шламохранилищ // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2016. - № 3. – С. 42-47.
17. С.П. Шуваев, В.И. Бондарец, Л.А. Куцевол, М.И. Гасик. Разработка и промышленное освоение технологии производства марганцевого агломерата с применением в аглошихте концентрата обогащения шламов с отработанных шламохранилищ ПАО ОГОК // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. - 2016. - № 2. - С. 59-67.
18. С.П. Шуваев, В.И. Бондарец, Л.А. Куцевол. Модернизация агломашины, агломерационного оборудования, совершенствование технологии производства марганцевого агломерата и внедрения новых пылеочистных установок на БОАФ // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. - 2016. - № 1. - С. 34-39.
19. В.С. Куцин, В.И. Ольшанский, И.Ю. Филиппов, С.П. Шуваев, Ю.С. Пройдак. Разработка и освоение технологии производства малофосфористого марганцевого шлака из мелкодисперсного концентрата // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2016. - № 1. – С. 45-47.
20. В.В. Осипенко, В.Д. Осипенко, С.П. Шуваев, Ю.И. Коркодола. Разработка и внедрение новой технологии очистки отходящих газов при производстве марганцевого агломерата // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. -2015. - №4. - С. 128 - 132.

Матеріали міжнародних наукових конгресів і конференцій:

21. M.M. Gasik, M.I. Gasik, S.P. Shuvaev. Effect of high alkali content in ferrosilicomanganese slags on slag properties and on the destruction of furnace lining // *Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress*, Edited by R.T. Jones&P. den Hoed, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25-28 February 2018 – p.p. 1-6.

- 22.V.S. Kutsin, V.I. Olshansky, I.Yu. Filipov, Yu.V. Dedov, S.P. Shuvaev, M.I. Gasik. Manganese agglomerate production technology development and industrial implementation using concentrate of high-intensity wet magnetic separation of slag of the worn-out slag collector of the Ordzonikidze Ore Mining and Processing Integrated Plant // Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress, Edited by R.T. Jones&P. den Hoed, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25-28 February 2018 – p.p. 23-29.
- 23.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 національний технічний університет». м. Кривий Ріг, 24-26 травня 2017 р., С. 384.
- 24.Красников К.С., Шуваев С.П. Компьютерное моделирование влияния состава шихты и средней скорости движения воздуха на распределение температуры в слое. – Материалы Международной научно-технической конференции «Информационные технологии в металлургии и машиностроении» г. Днепр, НМетАУ, 28-30 марта 2017г., С. 39.

Патенти України

25. Пат. 36157А. Україна. МКИ С22С33/04. Спосіб виплавки феросилікомарганцю. / В.О.Гаврилов, В.А.Воронов, С.П.Шуваєв, В.Ф.Полікарпов, С.М.Корнієнко, О.Є.Єнюков. Опубл. 16.04.2001. Бюл. №3.
- 26.Пат. 35188 А. Україна. МКИ С 22 С 33/100. Шихта для виплавки вуглецевого феромарганцю і переробного шлаку / В.О.Воронов, В.Ф.Полікарпов, С.П.Шуваєв, С.М.Корнієнко. Опубл. 15.03.2000. Бюл. №2.

ЗМІСТ

ВСТУП ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ	18
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПОКРОВСЬКОГО РОДОВИЩА МАРГАНЦЕВОЇ РУДИ, ТЕХНОЛОГІЧНИХ СХЕМ ІІ ЗБАГАЧЕННЯ, КОНЦЕНТРАТІВ ЯК СИРОВИННИЙ БАЗИ ВИРОБНИЦТВА АГЛОМЕРАТУ ТА ВИПЛАВКИ МАРГАНЦЕВИХ ФЕРОСПЛАВІВ	26
1.1 Характеристика родовища марганцевої руди на рудоносних ділянках в межах границь АТ ПГЗК	26
1.2. Характеристика виробничих потужностей з видобутку марганцевої руди відкритим способом і збагачувальних фабрик.....	28
1.3 Аналіз проектних і фактичних даних про місткість і динаміку заповнення шламонакопичувачів збагачувальних фабрик АТ ПГЗК	34
1.4 Програмоване завдання теоретичних і прикладних робіт щодо розробки, дослідження і впровадження у промислове виробництво науково обґрунтованих технологій марганцевого агломерату та марганцевих феросплавів з використанням концентрату ВММС шламу відпрацьованого шламонакопичувача	38
ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 1.....	40
РОЗДІЛ 2 АНАЛІЗ ОСНОВНИХ ПОЛОЖЕНЬ ТЕОРІЇ І ПАРАМЕТРІВ КІНЕТИКИ ВИСОКОІНТЕНСИВНОЇ МОКРОЇ МАГНІТНОЇ СЕПАРАЦІЇ ШЛАМІВ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ШЛАМОНАКОПИЧУВАЧІВ, ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПИТОМОЇ МАГНІТНОЇ СПРИЙНЯТЛИВОСТІ МАРГАНЦЕВИХ КОНЦЕНТРАТІВ І ХАРАКТЕРИСТИКА МАГНІТНИХ СЕПАРАТОРІВ	43
2.1 Класифікація рудних мінералів за величиною питомої магнітної сприйнятливості в силовому полі сепаруючих збагачувальних апаратів	43
2.2 Аналіз інформаційного ресурсу даних математичного моделювання процесу високоградієнтної мокрої магнітної сепарації слабомагнітних матеріалів	44
2.3 Основні положення теорії процесу ВММС і аналіз системи диференціальних рівнянь, що описують кінетику сепарації слабомагнітних рудних корисних копалин	46
2.4 Особливості та принципова новизна створеної математично- фізичної моделі ВММС, кінетики ВММС слабомагнітних руд.....	47

2.5 Магнітні властивості рудних оксидних і карбонатних мінералів марганцю і експериментальне визначення питомої магнітної сприйнятливості марганцевих концентратів і концентрату ВММС шламу відпрацьованого шламонакопичувача..... 50

Висновки по розділу 2..... 60

РОЗДІЛ 3 ДОСЛІЖЕННЯ МІНЕРАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ
МАРГАНЦЕВИХ КОНЦЕНТРАТІВ ГРАВІТАЦІЙНО-МАГНІТНОЇ СХЕМИ
ЗБАГАЧЕННЯ ОКСИДНОЇ МАРГАНЦЕВОЇ РУДИ І КОНЦЕНТРАТУ
ВИСОКОІНТЕНСИВНОЇ МОКРОЇ МАГНІТНОЇ СЕПАРАЦІЇ ШЛАМІВ
ВІДПРАЦЬОВАНИХ ШЛАМОНАКОПИЧУВАЧІВ..... 62

3.1 Рентгеноструктурні дослідження марганцевих концентратів на дифрактометрі ДРОН-2 і Ultima IV (Rigaku, Японія)..... 62

3.2. Рентгеноструктурне дослідження марганцевих концентратів і агломерату з використанням дифрактометра ДРОН-2..... 63

3.4 Рентгеноструктурне дослідження марганцевого окисного, карбонатного концентрату і агломерату з використанням дифрактометра Ultima (Rigaku, Японія) 70

3.5 Дослідження мікроструктури і хімічного складу мінеральних різновидів марганцевого концентрату високо інтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу відпрацьованого шламонакопичувача методом електронної мікроскопії і рентгеноскопічного мікроаналізу..... 73

3.6 Експериментальне визначення та аналіз ІЧ-спектрів інфрачервоного випромінювання марганцевими концентратами гравітаційно-магнітного збагачення та концентратом ВММС шламу відпрацьованого шламосховища 77

3.7 Експериментальне дослідження теплофізичних і фізико-хімічних перетворень в марганцевих концентратах при программованому нагріванні..... 80

3.8. Результати і аналіз дериватографічного дослідження термічних і фізичних ефектів при програмованому нагріванні зразків окисних марганцевих концентратів ЧЗФ і БЗАФ 81

Висновки по розділу 3..... 84

РОЗДІЛ 4 ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВЕ ОСВОЄННЯ ТЕХНОЛОГІЙ
ВИРОБНИЦТВА МАРГАНЦЕВОГО АГЛОМЕРАТУ З ВИКОРИСТАННЯМ
КОНЦЕНТРАТІВ ГРАВІТАЦІЙНОГО ЗБАГАЧЕННЯ ВИХІДНОЇ РУДИ І

КОНЦЕНТРАТУ ВИСОКОІНТЕНСИВНОЇ МОКРОЇ МАГНІТНОЇ СЕПАРАЦІЇ ШЛАМІВ..... 87

4.1 Узагальнення експериментальних даних агломераційних процесів огрудкування металургійної мінеральної сировини 87

4.2 Розробка фізико-хімічної моделі і методики комп'ютерного математичного аналізу термодинамічної рівноваги мінеральних утворень в оксидно-силікатній системі при отриманні дослідного агломерату сорту АМ-2 95

4.2.1 Фізико-хімічне обґрунтування вибору фаз при моделюванні термодинамічної рівноваги багатокомпонентної оксидної системи 97

4.2.2 Розрахунок термодинамічної рівноваги в комплексних оксидних системах при програмованому підвищенні температури 99

4.2.3 Розрахунок термодинамічної рівноваги фаз для складу агломерату АМ-2 101

4.2.4 Аналіз розподілу елементів між мінеральними фазами - розчинами і мінеральними утвореннями в марганцевому агломераті АМ-2 за даними експериментального дослідження методом РСМА 104

4.3 Розробка і здійснення заходів поетапної модернізації агломашини К 4-50, агломераційного обладнання та пилогазоочисних установок..... 105

4.3.1 Поетапна модернізація аглообладнання і вдосконалення технології виробництва марганцевого агломерату 107

4.3.2 Розробка і впровадження ефективної природоохоронної системи пилогазоочистки при спіканні і охолодженні агломерату 109

4.4 Розробка складів аглошихти для отримання марганцевого агломерату з застосуванням в аглошихту різної частки концентрату високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу 111

4.4.1 Постановка завдання дослідно-промислового освоєння виробництва марганцевого агломерату АМ-2..... 111

4.4.2 Дослідження в промислових умовах отримання марганцевого агломерату з застосуванням в аглошихту різної частки концентрату високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу відпрацьованих шламонакопичувачів..... 112

4.4.3 Стисла характеристика термічної дисоціації та відновлення марганцевих оксидних мінералів при спіканні аглошихти 115

4.5 Впровадження технології виробництва марганцевого агломерату на БЗАФ із застосуванням в складі аглошихти концентрату ВММС шламу відпрацьованого шламонакопичувача..... 117

4.5.1 Впровадження технології виробництва в умовах агломераційного цеху АТ НЗФ агломерату АМНВ-2 із застосуванням концентрату ВММС шламу і ВЛР і технології виплавки марганцевого фосфористого переробного шлаку із застосуванням агломерату АМНВ-2126

4.5.3 Одержання марганцевого агломерату АМНВ-2 з використанням частки концентрату ВММС, попередньо огрудкованого 130

4.5.4 Промислове освоєння технології виплавки марганцевого малофосфористого шлаку (МФШ) в печі РКЗ-23 з використанням в шихті агломерату АМНВ-2, отриманого в аглоцеху НЗФ із застосуванням концентрату ВММС БЗАФ 133

Висновки по розділу 4 144

РОЗДІЛ 5 ТЕОРЕТИЧНЕ УЗАГАЛЬНЕННЯ РІВНОВАГИ ФАЗ
СТОСОВНО СКЛАДУ ШИХТОВИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ВИПЛАВКИ
ФЕРОСИЛКОМАРГАНЦЮ ТА ЗАЛУЧЕННЯ ДО ВИРОБНИЦТВА ПИЛУ
СУХИХ ГАЗООЧИСТОК 147

5.1 Термодинамічне моделювання рівноваги фаз і активності компонентів шихтових матеріалів в металевій і шлаковій фазах при виплавці феросилікомарганцю з використанням марганцевого агломерату АМ-2 БЗАФ 147

5.1.1 Метод моделювання термодинамічної рівноваги фаз 147

5.1.2 Дослідження впливу температури на активність елементів в металевій і шлакової фазах дев'ятикомпонентній системи 152

5.2 Розробка технологічних режимів управління в'язкістю шлаків виплавки феросилікомарганцю за даними моделювання залежності енергії активації в'язкої течії пічних і модельних шлаків від лужно-глиноземного модуля 156

5.2.1 Постановка проблемного завдання 156

5.2.2 Термодинамічне моделювання впливу температури на динамічну в'язкість шлаку виплавки феросилікомарганцю та модельних шлакових систем 158

5.3 Виробництво пиломарганецькоковових обкотишів на основі аспіраційного пилу установок сухих газоочисток і дрібних некондиційних фракцій коксиду 167

5.3.1 Постановка завдання дослідження 167

5.3.2 Формування складу марганецьвмісного пилу від закритих печей виплавки марганцевих феросплавів вуглецевідновлювальним і від відкритих печей силікотермічним способами 168

5.3.3 Дослідження речовинного складу і фізичних властивостей пилю сухих газоочисток від аспіраційних систем при виплавці марганцевих феросплавів на АТ «НЗФ»	170
5.3.4 Розробка апаратурно-технологічної схеми процесу виробництва пиломарганецькокових обкотишів на АТ ЗФЗ	171
5.4 Дослідження надходження і розподілу оксидів лужних металів між продуктами виплавки марганцевих феросплавів на АТ ЗФЗ при використанні в шихті пиломарганецькокових обкотишів.....	174
5.5 Вплив збагачених оксидами K_2O і Na_2O марганецьвмісних пічних шлаків на експлуатаційну стійкість вуглецевої футерівки феросілікомарганцевих печей АТ ЗФЗ	182
5.5.1 Основні положення технології виплавки феросілікомарганцю на АТ ЗФЗ з використанням агломерату АМ-2 БЗАФ.....	182
5.5.2 Кристалохімічний аналіз сполук в системах калій - графіт і натрій - графіт	184
5.5.3 Експериментальне дослідження компонентного складу в'язкоплинної лужної силікатної маси	185
Висновки по розділу 5.....	189
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	191
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	199
ДОДАТКИ	215

ВСТУП

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Однією із пріоритетних задач гірничо-металургійного комплексу України, щодо раціонального використання 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 виплавку конкурентоспроможних на міжнародному ринку феросплавної продукції марганцевих феросплавів. За діючими технологіями збагачення оксидної марганцевої руди Покровського родовища на збагачувальних фабриках АТ ПГЗК корисне вилучення марганцю із початкової руди зі вмістом марганцю (22,84% Mn, 2010р.; 21,79% Mn, 2017р.) у концентрати становило 70,0% (2010р.) і 70,5% (2017р.). При цьому вихід концентратів складав 38,3% (2010р.) і 35,9% (2017р.), а відвального шламу в кількості 59,64% з вмістом Mn 11,2-12,8%. За роки експлуатації збагачувальних виробничих потужностей АТ ПГЗК у шламонакопичувачах заскладовано на 01.01.2016р. 129 млн. т шламу, у тому числі «Криві Луки» 63,4 млн. т (12,8 % Mn) і «Чкалівська збагачувальна фабрика» (ЧЗФ) 65,6 млн. т (11,19% Mn). В ці роки застосування високо інтенсивної мокрої магнітної сепарації (ВММС) шламів відпрацьованих шламонакопичувачів з виробництвом сертифікованих концентратів не набуло широкого поширення. Практично відсутні також дані щодо наукового обґрунтування виробництва агломерату із використанням концентрату ВММС шламу класу крупності 1–0 мм і виплавки марганцевих феросплавів з використанням агломерату АМ-2. Наведені вище матеріали свідчать, що розробка, дослідно-промислове освоєння і впровадження у виробництво марганцевого агломерату з

застосуванням концентратів ВММС шламу і виплавка марганцевих феросплавів є актуальним науково-технічним завданням.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Отримані у роботі конкретні рішення повністю відповідають пріоритетам Державної програми розвитку ГМК України на період до 2011р., затвердженої Постановою Кабінету Міністрів України від 28.06.2004р., № 967; Державної програми з розвитку науки і техніки (згідно закону України № 2519-17 від 12.10.2010р.); Програми поліпшення екологічного стану Дніпропетровської області за рахунок зниження забруднення навколишнього середовища на 2007–2015р.р., затвердженої головою обласної ради 04.12.2007р. Робота виконувалась у відповідності з тематичним планом НМетАУ теоретичних і прикладних досліджень первинного вилучення металів із руд, шламів при виплавці чавуну, феросплавів, сталі, а також планами науково-дослідних робіт науково-технічної ради ОП «Укрметалургпром» на 2017р.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є теоретичне обґрунтування, розробка, дослідно-промислове освоєння і впровадження інноваційної технології виробництва марганцевого агломерату з використанням концентрату ВММС шламу і виплавки марганцевих феросплавів. Для досягнення мети дослідження у дисертації поставлені взаємопов'язані задачі:

- виконати аналіз основних положень і закономірностей параметрів кінетики ВММС слабомагнітних руд, провести порівняльні дослідження показників питомої магнітної сприйнятливості марганцевих концентратів збагачення сирової руди і концентрату ВММС шламу;

- виконати комплексне дослідження особливостей мінералогічної мікроструктури рудних марганцевих концентратів і концентрату ВММС лежалого шламу з залученням приборної апаратури і методик сучасних фізико-хімічних досліджень металургійних сировинних матеріалів;

- проаналізувати вплив факторів на газодинамічні, теплотехнічні параметри агломерації концентратів, провести комп'ютерне моделювання термодинамічної рівноваги фаз багатокомпонентних шихтових матеріалів; розробити, освоїти і впровадити інноваційну технологію виробництва марганцевого агломерату АМ-2 з використанням концентрату ВММС лежалих шлаків;

- розробити технологію виплавки марганцевих феросплавів у потужних електропечах з використанням у складі шихтових матеріалів агломерату АМ-2;

- провести комплексний аналіз екологічного впливу виробничої діяльності щодо виробництва марганцевого агломерату із використанням концентрату ВММС лежалих шлаків на навколишнє середовище.

Об'єкт дослідження: металургійна технологія виробництва марганцевого агломерату і електрометалургійна технологія виплавки марганцевих феросплавів.

Предмет дослідження: аналіз фізико-хімічних, газодинамічних, теплофізичних закономірностей процесів агломерації марганцевих концентратів; комп'ютерне моделювання термодинамічної рівноваги однотипних компонентів багатокомпонентних оксидних систем при програмуванні зміні температур, фазово-мінеральних мікроструктур марганцевого агломерату; комп'ютерне моделювання термодинамічної рівноваги оксидних компонентів шихтових матеріалів, адекватних складу виплавки феросилікомарганцю в залежності від температури; процеси дефосфорації концентратів при виплавці мало- і низькофосфористого марганцевих переробних шлаків; аналіз впливу оксидів лужних металів на властивості шлаку феросилікомарганцю і експлуатаційну стійкість вуглецевої футеровки ванни феросплавних печей.

Методи дослідження. Теоретичні дослідження процесів агломерації марганцевих концентратів базуються на основних положеннях фізичної хімії

і теорії металургійних процесів. Розрахунки термодинамічної рівноваги оксидних систем, адекватних агломераційним, основані на теорії Гіббса та виконані за допомогою комп'ютерних програм. Визначення хімічного, мінерального складу концентратів, агломерату, шлаку виплавки марганцевих феросплавів виконано на рентгенофлуоресцентних спектрометрах ARL9900, ARL9800. Масові долі елементів визначались відповідно методики виконання вимірів РНД 35-36-2011 (ЦЗЛ АТ НЗФ). Рентгеноструктурні дослідження концентратів та агломерату виконані на приборах ДРОН-2 и UltimaIV (Rigaku, Япония), термічні явища і теплові ефекти на деріватографі Q-1500-Н. Визначення раціональних складів компонентів аглошихти, параметрів виробництва марганцевого агломерату виконано при дослідно-промисловому освоєнні технології виробництва марганцевого агломерату на агломашинах К 4-50 БЗАФ АТ ПГЗК і АКМ-5-105 НЗФ.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше виконано комплексне рентгеноструктурне дослідження мінералогічного складу і параметрів кристалічних ґраток базових мінералів у структурі рудного концентрату 1-го сорту, концентрату ВММС шламу 2-го сорту і агломерату АМ-2. На основі результатів визначення і порівняння характеристик кристалічної структури і параметрів елементарних комірок показано, що параметри елементарної комірки близькі, і за час тривалого контакту влєжаних шламів з вологою не відбувається змін в структурних характеристиках мінералів, що є основою для розробки режимів магнітної сепарації та застосуванням при цьому відомостей про магнітну сприйнятливність, яку визначено для чистих мінералів.

2. Вперше на основі моделювання термодинамічної рівноваги у системі метал–шлак–газ методом мінімізації енергії Гіббса науково обґрунтовано вплив температури на процес одержання марганцевого агломерату. Для визначення температурних умов появи рідких фаз для одержання агломерату з заданими механічними властивостями при введенні до складу шихти

концентратів гравітаційно-магнітного збагачення і високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу та вибору раціонального складу і їх співвідношення, застосовано метод термодинамічного моделювання рівноваги фаз для встановлення стабільних компонентів в інтервалі температур 900-1300°C. Передбачені розрахунком мінеральні утворення виявлені методом РСМА в структурі дослідного агломерату, одержаного при варіюванні складу вихідної шихти та її компонентів з визначенням кількості концентрату ВММС шламу. Застосований метод розвиває уявлення про процеси формування раціонального складу марганцевого агломерату з використанням різних техногенних матеріалів.

3. Вперше на основі визначення розподілу оксидів лужних металів калію та натрію між продуктами плавки феросилікомарганцю показано їх переважне надходження з малофосфористим шлаком ШМП-78 та шламомарганецькокових обкотишів. Це приводить до підвищення вмісту цих оксидів у пічному шлаку, де створюються умови до розшарування гомогенного рідкого шлаку з утворенням двох рідин з різною щільністю. Рідина з підвищеним вмістом Na_2O є активною по відношенню до вуглецевої футерівки феросплавної печі, змінює структурні характеристики вуглецю, що приводить до руйнування футерівки.

Практичне значення отриманих результатів.

1. На підставі теоретичних і прикладних досліджень у роботі в період 2012–2017р.р. розроблена і впроваджена в умовах Богданівської збагачувально-агломераційної фабрики (БЗАФ) інноваційна технологія виробництва марганцевого агломерату 2-го сорту (34,5% Mn) з використанням ВММСШ відпрацьованих шламонакопичувачів («Криві Луки» і «ЧЗФ»).

2. В період 2012–2016р.р. в умовах ЦПШ БЗАФ на створеній ділянці УМС-1 по розробленій технології було перероблено 4017,2 тис.т шламу і вироблено 530,9 тис.т валового марганцевого концентрату, у тому числі

класів крупності 10–1 мм 138,9 тис.т (34,9% Mn) і класу крупності 1–0 мм 391,4 тис.т (34,03% Mn). Загальна кількість виробленого концентрату 2-го сорту у 2017р. становила 500,3 тис.т, у тому числі класу крупності 10–1 мм 62,7 тис.т (34,48% Mn) і класу крупності 1–0 мм 437,0 тис.т (34,08% Mn).

3. На підставі даних розробленого проекту виконана поетапна модернізація агломашини К 4-50 і агломераційного обладнання, підвищена площа спікання агломашини від 50 до 65 м². Впроваджена установка сухої очистки пилогазових викидів, витяжна шахта очищеного газу підвищена до 100 м, що дозволило досягти викидів пилу до нормованих показників.

4. В умовах аглоцеху АТ НЗФ освоєно виробництво агломерату на агломашині АКМ-5-105 з використанням у складі аглошихти концентрату ВММС шламу; у 2017р. усього поступило на АТ НЗФ 264,4 тис.т концентрату ВММС шламу з вмістом марганцю 34,4%.

5. З використанням марганцевого агломерату АМ-2 виробництва БЗАФ на АТ ЗФЗ розроблена і впроваджена технологія виплавки феросилікомарганцю, низькофосфористого високовуглецевого феромарганцю, переробного шлаку, що забезпечило виплавку марганцевих феросплавів високої конкурентоспроможності.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Отримані у роботі конкретні рішення повністю відповідають пріоритетам Державної програми розвитку ГМК України на період до 2011р., затвердженої Постановою Кабінету Міністрів України від 28.06.2004р., № 967; Державної програми з розвитку науки і техніки (згідно закону України № 2519-17 від 12.10.2010р.); Програми поліпшення екологічного стану Дніпропетровської області за рахунок зниження забруднення навколишнього середовища на 2007–2015р.р., затвердженої головою обласної ради 04.12.2007р. Робота виконувалась у відповідності тематичним планам НМетАУ щодо теоретичних і прикладних досліджень первинного вилучення металів із руд,

шламів при виплавці чавуну, феросплавів, сталі, в також планами науково-дослідних робіт науково-технічної ради ОП «Укрметалургпром» на 2017р.

Особистий внесок здобувача. У науково-дослідних роботах, виконаних та опублікованих у співавторстві, особисто автору належать: аналіз процесів і параметрів кінетики високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу, дослідження питомої магнітної сприйнятливості марганцевих концентратів і шламу [25]; комплексне дослідження хімічного і мінерального складу марганцевих концентратів з використанням сучасної апаратури [32,33,34,35]; аналіз впливу факторів на газодинамічні і теплофізичні параметри агломерації марганцевих концентратів на модернізованій агломашині К 4-50 БЗАФ і агломашині АКМ-5-105 АТ НЗФ [26,70,73,75,77]; комп'ютерне моделювання термодинамічної рівноваги фаз в залежності від температури [99]; комплекс робіт по розробці, дослідно-промислового освоєнню і впровадженню у виробництво агломерату з використанням концентрату ВММС шламу [2,73,74,76]; комп'ютерне моделювання термодинамічної рівноваги при виплавці феросилікомарганцю з застосуванням агломерату БЗАФ, дослідження впливу оксидів лужних металів на процеси відновлення оксидів вуглецем, в'язкість шлаків [71,98,109,112,124] і стійкість вуглецевої футеровки феросплавних печей [100,125]; дослідження розподілу оксидно-лужних металів між продуктами виплавки марганцевих феросплавів і розробка технології їх виробництва [117,120]; комплексне дослідження впливу розроблених і впроваджених науково-технічних заходів, що забезпечило зменшення пилогазових викидів у навколишнє середовище до рівня нижче діючих нормативів при виробництві марганцевого агломерату, що у сукупності з покращенням техніко-економічних показників є однією із передумов сталого розвитку АТ ПЗГК [76,116,118,126].

Апробація результатів дисертації. Результати роботи доповідались і обговорювались на науково-технічних конференціях: Міжнародна науково-технічна конференція «Інформаційні технології у металургії і

машинобудівництві», м. Дніпро, НМетАУ, 28–30 березня 2017р.; Міжнародна науково-технічна конференція «Розвиток промисловості і суспільства», м. Кривий Ріг, 24–26 травня 2017р.; Міжнародний конгрес по феросплавам INFACON XV. CapeTown, 2018р.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 26 наукових робіт, у тому числі: 4 публікації, що входять до міжнародної науково-метричної бази, 6 статей у виданнях, що входять до переліку фахових видань України, 10 статей у періодичних виданнях України, 4 видань матеріалів міжнародних наукових конгресів і конференцій, 2 патенти України.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел (134 джерела, включаючи 26 публікацій автора за темою дисертації). Загальний об'єм роботи разом з ілюстраціями та таблицями складає 172 сторінки, у тому числі 43 рисунка, 41 таблиця, 3 додатка.

РОЗДІЛ 1.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПОКРОВСЬКОГО РОДОВИЩА МАРГАНЦЕВОЇ РУДИ, ТЕХНОЛОГІЧНИХ СХЕМ ІЇ ЗБАГАЧЕННЯ, КОНЦЕНТРАТІВ ЯК СИРОВИННИЙ БАЗИ ВИРОБНИЦТВА АГЛОМЕРАТУ ТА ВИПЛАВКИ МАРГАНЦЕВИХ ФЕРОСПЛАВІВ

1.1 Характеристика родовища марганцевої руди на рудоносних ділянках в межах границь АТ ПГЗК

Покровське родовище марганцевої руди (західна рудоносна площа родовища $\sim 230 \text{ км}^2$) розташоване на захід від м. Нікополь [1]. На родовищі виділяють 10 рудоносних ділянок оксидної, карбонатної і змішаної оксидно-карбонатної марганцевої руди, на яких розташовані кар'єри з її видобутку: Північний, Шевченківський, Богданівський, Чкалівський № 1, Чкалівський № 2, Олексіївський, Олександрівський, Покровський, а також два діючих шламонакопичувача: «Криві Луки» і «ЧОФ» (Чкалівської збагачувальної фабрики). Розташування кар'єрів і шламонакопичувачів приведено на ситуаційному плані АТ ПГЗК [2] (рис. 1.1).

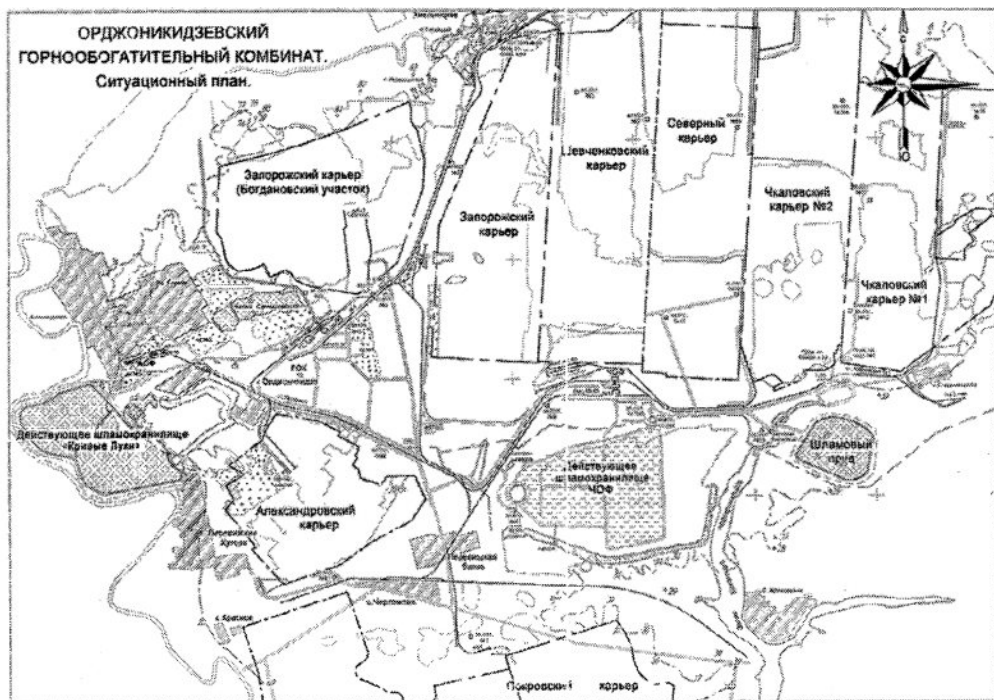


Рисунок 1.1 – Ситуаційний план АТ ПГЗК

Геолого-мінералогічна структура Покровського осадового родовища марганцевої руди. Розгляд геолого-мінералогічної структури осадового походження пластів марганцевої руди, як і під-і надрудних, має на меті представити складну будову, труднощі виробництва марганцевих концентратів при збагаченні сирової руди і, в кінцевому підсумку, розробки науково обґрунтованих підходів при отриманні марганцевого агломерату регламентованої металургійного якості [3].

Серед олігоценових відкладень в рудному пласті виділяють горизонти: підрудний (складений зеленими глауконітовими пісками, глинами, галечником), рудний (потужністю пласта до 4,5 м при середній величині 1,8 м), що представляє собою піщано-глинисту породу, насичену марганцевими стягненнями, землисту рудну масу, і надрудний, який перекриває на більшій частині рудний шар глинами (потужністю 2-8 м), відокремленими від нього озалізненими прошарками глини з гідрооксидами заліза [4,5].

Рудний шар по вертикальному зрізу неоднорідний і складається з трьох пачок: нижня (перша), середня (друга) і верхня (третя). У кожній пачці виявлені закономірності зміни основних текстурних різновидів. Встановлено відповідність окремих текстурних різновидів марганцевої руди певного мінерального складу: оксидні марганцеві руди складають 46,1%, оксидно-карбонатні 7,1% і карбонатні 46,8%. За даними усереднених змінних проб руди кожного кар'єра АТ ПГЗК отримані середньорічні дані про хімічний склад сирової руди (табл. 1.1) [6].

З огляду на негативний вплив оксидів лужних металів K_2O і Na_2O при виплавці феросилікомарганцю в разі високого вмісту їх в шихтових матеріалах і, отже, в пічному шлаці, встановлено, що сира руда має підвищений вміст K_2O і Na_2O . Причому вміст K_2O перевищує Na_2O . співвідношення змісту оксидів $\%K_2O / \%Na_2O$ знаходиться в межах 2,3–2,59. Оксиди K_2O і Na_2O при виплавці марганцевих феросплавів частково випаровуються і разом з колошниковим газом виводяться з ванни печі у

вигляді пилогазових утворень. Вловлений «сухими» газоочистками пил містить підвищену кількість K_2O і Na_2O , що ускладнює використання його в складі шихтових компонентів при виплавці марганцевих феросплавів.

Таблиця 1.1

Середньорічні хімічні склади сирової марганцевої руди, видобутої на відповідних кар'єрах АТ ОГЗК

Кар'єр	Вміст компонентів, % по мас.					
	MnO ₂	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
Північний	44,1	4,6	35,9	1,5	2,24	1,36
Шевченковський	44,8	4,9	35,7	3,12	1,06	1,40
Богданівський	31,3	7,3	37,7	4,30	2,03	2,03
Чкалівський № 1	30,0	6,6	38,2	4,3	3,00	2,19
Чкалівський № 2	29,1	5,7	39,3	4,6	3,00	2,17
Олексіївський	29,5	5,4	39,5	4,8	3,28	2,32
Запорізький	29,0	4,3	39,3	4,86	3,83	3,02
Олександрівський	27,4	4,44	40,4	4,81	3,83	2,66

Продовження табл. 1.1

Вміст компонентів, % по мас.							Σ
BaO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅		
0,56	0,65	0,99	2,17	0,092	0,31	5,5	100
0,42	0,60	1,16	2,83	0,166	0,43	5,78	100
0,34	0,64	1,50	3,94	0,21	0,43	7,36	100
0,33	0,63	1,57	4,44	0,22	0,46	7,78	100
0,35	0,68	1,63	4,09	0,24	0,47	8,20	100
0,42	0,66	1,57	4,06	2,42	0,46	7,4	100
0,36	0,85	1,98	3,39	0,27	0,48	8,14	100
0,41	0,67	1,6	3,76	0,24	0,38	9,0	100

1.2. Характеристика виробничих потужностей з видобутку марганцевої руди відкритим способом і збагачувальних фабрик

Проектні виробничі потужності збагачувальних фабрик АТ ПГЗК характеризуються кількістю сирової руди, яку можна піддавати збагаченню:

Фабрика	Чкалівська	Олександрівська	Богданівська
Проектна потужність збагачування сирової руди, тис. т/рік	5200	860	400

Таблиця 1.2

Динаміка видобутку марганцевої руди і виробництва товарних марганцевих концентратів при збагаченні сирої руди за гравітаційно-магнітною схемою і концентратів високомагнітної сепарації шламів за діючою наскрізною технологічною схемою на АТ ПГЗК в період 2005-2010 р.р.

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
% 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
% II сорту в структурі, %	60,3	50,0	44,5	48,9	50,7	54,0
Виробництво окисних концентратів ВМС, тис. т	40,2	38,7	41,9	23,0	0,6	9,5
Вміст Mn в окисних концентратах ВМС, %	26,09	26,09	26,04	25,75	27,26	26,14
% ВМС в структурі, %	3,1	3,0	2,9	1,9	0,1	0,7
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
% Карбонатного 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

Фактичний видобуток марганцевої руди в кар'єрах АТ ПГЗК надано в табл. 1.2 (2005–2010 р.р.) і табл. 1.3 (2010–2016 р.р.).

В період 2010–2016 р.р. видобуток марганцевої руди на АТ ПГЗК істотно зменшився в порівнянні з досягнутим у 2005–2010 р.р., що впливає з даних, узагальнених в табл. 1.3.

Таблиця 1.3

Динаміка 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

Принципова схема збагачення оксидної марганцевої руди на Чкалівській збагачувальній фабриці. Марганцева руда, що видобувається в кар'єрах АТ ПГЗК, автосамосвалами надходить на склад, а потім залізничним транспортом на ЧЗФ, де вона піддається дробленню, просіванню, промиванню, відсаженню з отриманням товарних концентратів (рис. 1.2).

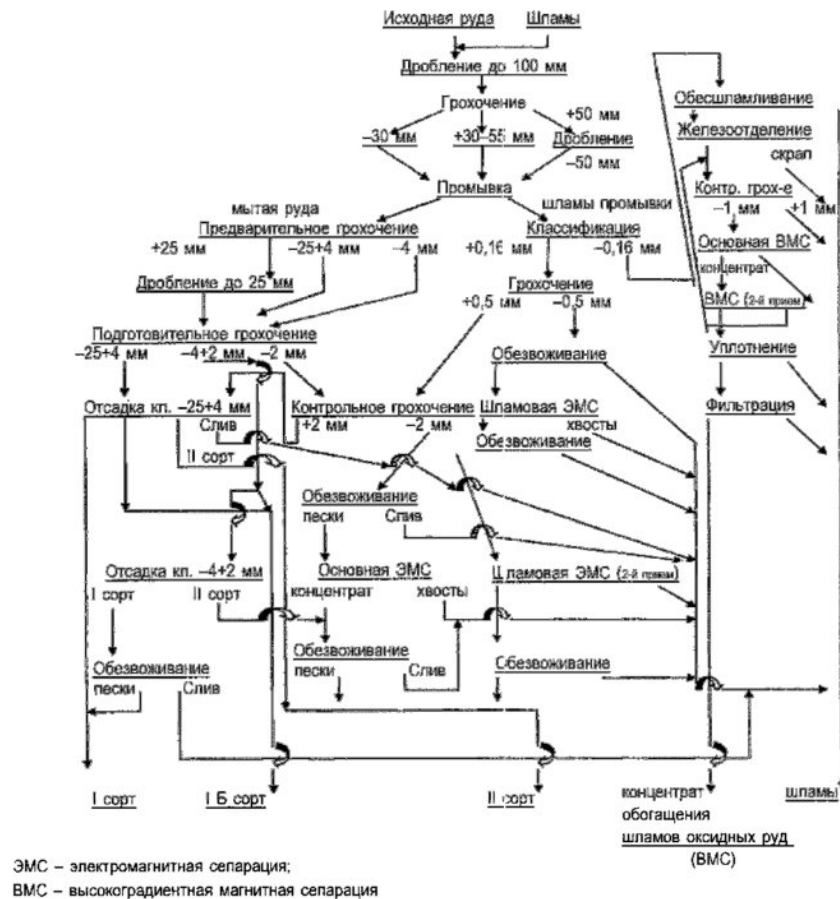


Рисунок 1.2 - Принципова технологічна схема збагачення оксидних марганцевих руд і шламів на Чкаловській збагачувальній фабриці

За основною технологічною лінією розташована відгалужена лінія промивання руди (після класифікації, просіювання, зневоднення), по якій шлами піддаються електромагнітній сепарації (ЗМС) і в поєднанні з іншими матеріалами базової лінії утворюють концентрат II сорту. За умовою виділеної в роботі третьої лінії за діючою технологічною схемою після класифікації фракція мінус 0,16 мм піддається знешламлюванню,

контрольному грохоченню і за основною стадією – високоінтенсивній магнітній сепарації з одержанням концентрату ВМС (26–27 % Mn).

За період 2005–2010 р.р. виробництво концентрату ВМС зменшувалось від 40,2 тис.т у 2005 р. до 9,5 тис.т у 2010 р. (табл. 1.2).

На рис. 1.3 представлена якісно-кількісна схема збагачення сирової руди гравітаційно-магнітної технології, на якій наведено всі стадії і операції, розглянуті на принциповій схемі (рис. 1.2), і вказані кількісні показники, що характеризують кожну з технологічних операцій і при отриманні кінцевих продуктів збагачення руди, а саме:

Кількісні показники	Концентрат I / ІБ сорт	II сорт	Концентрат ВМС	Шлами
Вихід (γ),%	14,91	24,00	1,45	59,64
Вміст марганцю (β),%	43,76	37,65	26,25	12,61
Вихід концентрату (ϵ),%	27,81	38,52	1,62	32,05

Аналіз якісно-кількісної схеми збагачення оксидної марганцевої руди на ЧЗФ показує, що при вмісті марганцю в сирій руді $\alpha = 23,47\%$ виробляють концентрати з вмістом марганцю: I сорту $\beta = 43,76\%$, II сорту $\beta = 37,00\%$ і вилученням $\epsilon_I = 27,81\%$ і $\epsilon_{II} = 40,14\%$. В сумі вихід концентрату I сорту ($\gamma_I = 14,91\%$) і II сорту ($\gamma_{II} = 25,45\%$) складає вихід бессортного концентрату $\gamma_{Б.К.} = 40,36\%$. У відвальний шлам перейшло 59,64% від маси збагачуваної руди на основі мінералів порожньої породи і певної кількості рудних мінералів марганцю[6,7].

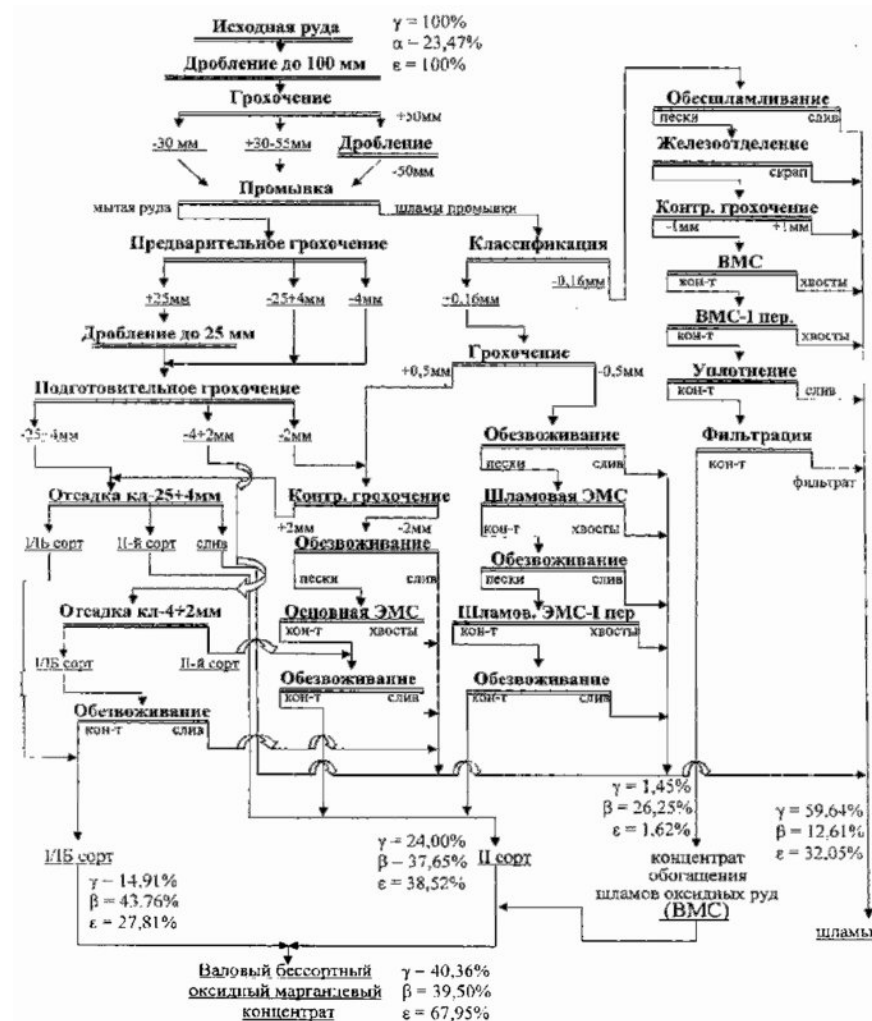


Рисунок 1.3 - Якісно-кількісна технологічна схема збагачення сирової оксидної марганцевої руди на Чкаловській збагачувальній фабриці АТ ПГЗК

Відповідно до ресурсно-інноваційної стратегії, що розвивається в даній роботі, для корінного вирішення проблемного завдання зменшення втрат марганцю з відвальними шламами розроблений новий підхід до створення проривної технології підвищення виходу концентрату 2-го сорту, без нового відчуження угідь під розширення кар'єрного видобутку руди, що полягає в створенні, дослідженні та впровадженні у виробництво концентратів на основі високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації (ВММС) шламів відпрацьованих шламонакопичувачів збагачувальних фабрик АТ ПГЗК.

1.3 Аналіз проектних і фактичних даних про місткість і динаміку заповнення шламонакопичувачів збагачувальних фабрик АТ ПГЗК

У межах території АТ ПГЗК розташовані два, нині діючі, шламонакопичувача «Криві Луки» і «ЧЗФ». Шлами, які утворюються в процесі збагачення марганцевої оксидної руди на Олександрівській збагачувальній фабриці (АЗФ) та Богданівської збагачувально-агломераційної фабрики (БЗАФ), надходять в шламонакопичувач «Криві Луки», а шлами Чкалівської збагачувальної фабрики – в шламонакопичувач «ЧЗФ». Шламонакопичувач «Криві Луки» розташований в урочищі з однойменною назвою, що представляє собою степову рівнину, розчленовану балками і річками. Шламосховище приурочено до заплавної тераси лівого берега річки Базавлук і має два відсіки, розділених греблею (рис. 1.4).

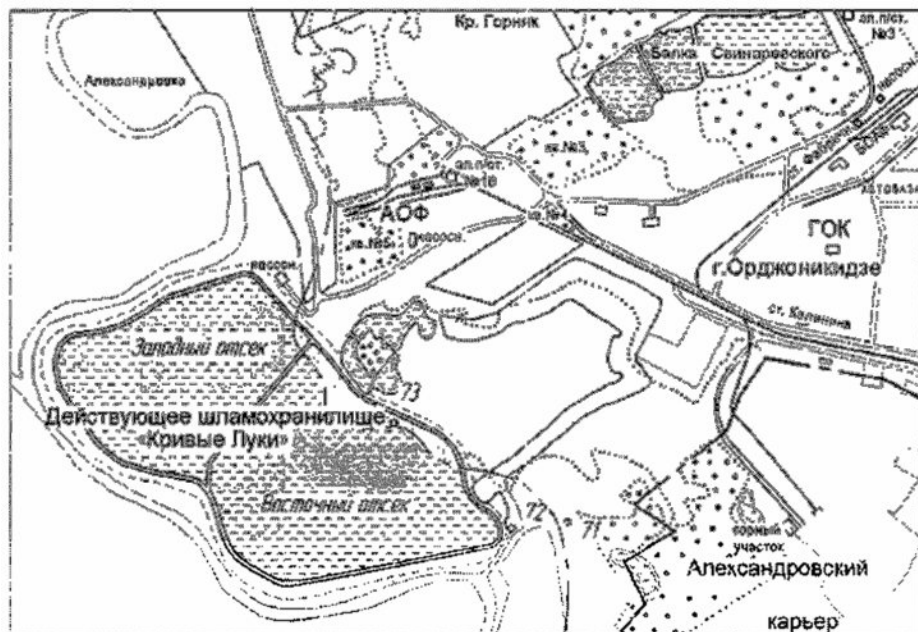


Рисунок 1.4 - Схема розташування діючого шламонакопичувача «Криві Луки»: 1-Західний відсік, 2-Східний відсік.

Шламонакопичувач має два відсіки (Західний і Східний), що розділяються греблею (розділовою) [7]. Проектна і фактична динаміка

заповнення шламами збагачення марганцевої руди шламонакопичувача «Криві Луки» приведена в табл. 1.4.

Таблиця 1.4

Проектна і фактична динаміка заповнення шлаками шламонакопичувача «Криві Луки» зі складуванням шламів збагачення сирової марганцевої оксидної руди Олександрівської ЗФ, Богданівської ЗАФ і ЦПШ (цеху переробки шламу) ділянка 1

Найменування характеристик шламонакопичувача	Од. вимірювання	Західний відсік	Східний відсік	Західний відсік	Східний відсік
		при позначці + 29,00 м		при позначці + 29,00 м	
		проектні дані		фактичні дані	
Відмітка рівня води на кінець експлуатації	м	27,50	27,56	24,57	-
Відмітка горизонту зашламовання	м	27,00	27,00	22,91	26,32
Загальна площа	млн. м ²	1,845	2,255	1,82	2,255
Корисна площа	млн. м ²	1,82	1,96	1,72	-
Загальний об'єм	млн. м ³	36,10	37,10	35,73	-
корисний об'єм	млн. м ³	35,73	33,47	0,990	-
Вихід шламів на рік	млн. м ³	1,539		30,22	-
Вихід шламів з початку експлуатації	млн. м ³	-	-	30,22	33,47
Обсяг оборотної води	млн. м ³	6,40		3,22	Східний відсік заповнений до проектних відміток і не експлуатується
Вільний (корисний) обсяг	млн. м ³	-	-	5,51	
Час заповнення вільної ємності	рік	1		5,60	

Станом на 01.01.2016 р в шламосховище «Криві Луки» за весь час його експлуатації укладено 63,4 млн. т шламу збагачення марганцевої руди з вмістом марганцю в шламах 12,81%. Шламонакопичувач Чкалівської збагачувальної фабрики («ЧЗФ») розташований, як впливає з ситуаційного плану АТ ПГЗК (рис. 1.5), на схід від шламонакопичувача «Криві Луки» і на

південь від Запорізького, Шевченківського, Північного і Чкалівського кар'єрів.

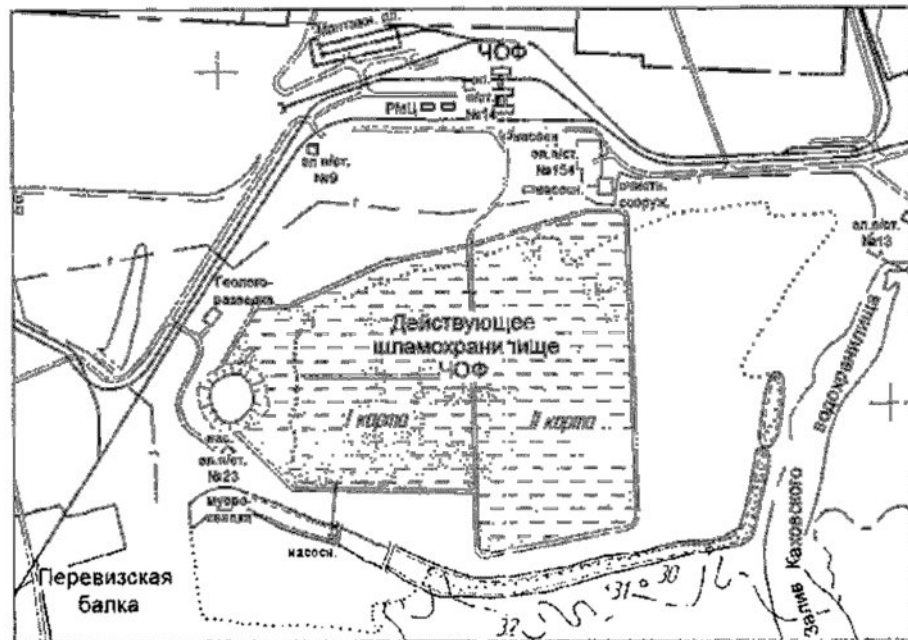


Рисунок 1.5 - Схема розташування діючого шламонакопичувача ЧЗФ:
I-карта, II-карта.

Проектна і фактична динаміка заповнення шламонакопичувача ЧЗФ наведені в табл. 1.5. Станом на 01.01.2016 р в шламосховищах ЧЗФ за весь час експлуатації укладено 65,7 млн. т шламів збагачення марганцевих руд з вмістом марганцю 11,19%.

З наведених у табл. 4 даних випливає, що при проектному корисному обсязі шламонакопичувача ЧЗФ другої карти 45,90 млн. м³, першої карти південного відсіку 32,34 млн. м³ і північного відсіку 28,87 млн. м³ фактично вільний корисний об'єм другої карти відсутній% обсяг першої карти південного відсіку становить 9,0 млн. м³ або 27,83%, а північного відсіку 7,37 млн. м³ або 25,71%. Таким чином, проектний повний обсяг другої карти повністю заповнений шламом, першої карти південного відсіку заповнений на 72,17%, північної ділянки 74,29%.

Узагальнені і проаналізовані дані свідчать, що загальна кількість шламу, накопиченого в шламонакопичувачах «Криві Луки» і «ЧЗФ» становить 129,1 млн. т при середньому вмісті марганцю 11,98%.

Таблиця 1.5

Проектна і фактична динаміка заповнення шламонакопичувача Чкалівської ЗФ, що складається з двох (першої та другої) карт і південного і північного відсіку першої карти

Найменування характеристик шламонакопичувача	Одін. вимірювання	Шламонакопичувач ЧЗФ					
		Друга карта при +59,0 м	Перша карта південний відсік +62,0 м	Перша карта північний відсік +62,0 м	Друга карта при +54,0 м	Перша карта південний відсік +62,0 м	Перша карта північний відсік +62,0 м
		проектні дані			фактичні дані		
Відмітка рівня води на кінець експлуатації	м	52,50	60,50	60,50	52,10	49,15	-
Відмітка горизонту зашламованості	м	52,0	60,0	60,0	50,04	47,99	50,05
Загальна площа	млн. м ²	2,25	1,30	1,25	2,25	1,30	1,25
Корисна площа	млн. м ²	2,01	1,14	1,10	2,06	1,10	1,02
Загальний об'єм	млн. м ³	48,80	34,34	26,26	-	-	-
корисний об'єм	млн. м ³	45,90	32,34	28,67	45,90	32,34	28,67
Вихід шламів на рік	млн. м ³	2,262	3,24		0,330	32,34	-
Обсяг оборотної води	млн. м ³	2,50	1,25	2,04	1,28	1,25	0,00
Вихід хвостів з початку експлуатації	млн. м ³	-	-	-	45,90	23,34	21,30
Вільний (корисний) обсяг	млн. м ³	-	-	-	0,00	9,00	7,37
Час наповнення вільної ємності з урахуванням заповнення шлаками в проектних обсягах	рік	-	-	-	0,00	2,78	2,27

При цьому слід зазначити, що є ділянки шламонакопичувачів з підвищеним вмістом у шламі марганцю від 13 до 19%. Тому завдання цієї роботи зводиться до розробки, освоєння і промислового впровадження проривної технології виробництва марганцевих концентратів з шламу методом високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації лежаних шламів і

виробництва з їх використанням агломерату і виплавки марганцевих феросплавів [8-10]. Рішення цього головного завдання на основі науково обґрунтованих технологій дозволить збільшити випуск марганцевих оксидних концентратів 2-го сорту при меншому відчуження сільськогосподарських угідь, продовжити час експлуатації шламонакопичувачів та сприяти подальшому поліпшенню екологічних умов виробничої діяльності АТ ПГЗК.

1.4 Програмоване завдання теоретичних і прикладних робіт щодо розробки, дослідження і впровадження у промислове виробництво науково обґрунтованих технологій марганцевого агломерату та марганцевих феросплавів з використанням концентрату ВММС шламу відпрацьованого шламонакопичувача

Мета і завдання дослідження. Для досягнення головного пріоритету (цілі роботи) – розробка і реалізація в промислових умовах технології виробництва марганцевого оксидного агломерату сорти АМ-2 із залученням тонкозернистих концентратів високоградієнтної мокрої магнітної сепарації (ВММС) шламів відпрацьованого шламонакопичувача і виплавки марганцевих феросплавів з застосуванням агломерату АМ -2, в роботі поставлено наступний комплекс актуальних завдань:

- виконати аналітичне дослідження особливостей діючих на АТ ПГЗК технологічних схем і процесів отримання марганцевих оксидних концентратів сертифікованої якості та в якості побічних продуктів шламів із різним вмістом марганцю;

- проаналізувати мінеральний склад марганцевих концентратів, шламу відпрацьованого шламонакопичувача, мікроструктуру, рудні мінерали марганцю і мінерали порожньої породи;

–узагальнити і проаналізувати теоретичні передумови способу ВММС слабомагнітних руд, парамагнітних рудних мінералів марганцю в складі марганцевих мінералів і шламу відпрацьованого шламонакопичувача;

–проаналізувати питому магнітну сприйнятливість оксидів, гідрооксидів і карбонатних хімічних сполук марганцю та експериментально визначити питому магнітну сприйнятливість марганцевих концентратів збагачення сирової руди і ВММС шламу відпрацьованого шламонакопичувача;

–виконати експериментальні дослідження мінерального складу марганцевих концентратів із застосуванням сучасної апаратури і сертифікованих методів: рентгеноструктурного, рентгеноспектрального мікроаналізу, ІК-спектроскопії, деріватометрії та визначити також властивості марганцевих мінералів ізоколоїдної триади – піролюзит, псиломелан і мангатит;

–провести термодинамічний аналіз реакцій термічної дисоціації оксидних, гідрооксидних і карбонатних рудних мінералів марганцю і їх відновлення твердим вуглецем, окисом вуглецю з урахуванням умов процесу агломерації марганцевих концентратів;

–проаналізувати комплексну програму модернізації агломашини К4-50, агломераційного і пилогазоочисного обладнання на БЗАФ з метою вдосконалення технологій виробництва марганцевого агломерату, підвищення продуктивності агломашини і зниження викидів твердих речовин в атмосферу;

–розробити і промислово освоїти інноваційну технологію виробництва марганцевого агломерату сорту АМ-2 із залученням до складу аглошихти концентрату ВММС шламу відпрацьованого шламонакопичувача;

–визначити долю можливого ефективного залучення марганцевого концентрату збагачення способом ВММС шламу в складі аглошихти при виробництві в умовах БЗАФ;

–узагальнити і проаналізувати результати дослідно-промислового освоєння технології виробництва марганцевого агломерату сорту АМ-2 в умовах аглофабрики АТ «Нікопольський завод феросплавів» із застосуванням в складі аглошихти концентрату високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу;

–розробити і освоїти технології виробництва переробного малофосфористого марганцевого шлаку в феросплавній печі РКЗ-22 з використанням у складі аглошихти марганцевого агломерату, спеченого з застосуванням концентрату ВММС шламу відпрацьованого шламонакопичувача;

–при виплавці феросилікомарганцю в умовах АТ «Запорізький завод феросплавів» з використанням марганцевого агломерату АМ-2 виконати дослідження розподілу оксидів лужних металів поміж продуктами плавки шлак – метал – газова фаза і дослідити вплив збагачених оксидів Na_2O і K_2O пічних шлаків феросилікомарганцю на стійкість вуглецевої футеровки феросплавної печі;

–виконати комплексний аналіз впливу розробленої і впровадженої на БЗАФ технології виробництва марганцевого агломерату на екосистему АТ ПГЗК, що сприяє сталої роботи комбінату і подальшого його розвитку;

–виконати техніко-економічні розрахунки щодо ефективного впровадження інноваційної технології виробництва марганцевого агломерату в умовах БЗАФ з використанням концентрату ВММС шламу відпрацьованого шламонакопичувача.

ВИСНОВКИ ПО РОЗДІЛУ 1

1. Виконана загальна характеристика Покровського родовища марганцевої руди на рудоносних ділянках АТ ПГЗК; узагальнені та проаналізовані дані про геолого-мінералогічному будову рудних шарів осадочного родовища марганцевої оксидної руди, надана виробнича

потужність видобування відкритим способом марганцевої оксидної руди на семи кар'єрах, позначених на ситуаційному плані АТ ПГЗК.

2. Узагальнені та проаналізовані дані щодо виробничої потужності споруджених нині діючих збагачувальних фабрик: Олександрівська (ОЗФ), Богданівська збагачувально-агломераційна (БЗАФ) і Чкалівська (ЧЗФ). Проектна продуктивність фабрик по збагаченню сирової марганцевої руди характеризується даними (в тис. т/рік): 860 (ОЗФ), 400 (БЗАФ) і 5200 (ЧЗФ). Наведено динаміку видобутку марганцевої руди і виробництва товарних концентратів на збагачувальних фабриках за чинною гравітаційно-магнітною схемою збагачення сирової руди, промпродуктів і шламів поточної переробки сирової руди.

3. Розглянуто постадійний процес принципової і якісно-кількісної схем збагачення видобутої (сирової) марганцевої оксидної руди за гравітаційно-магнітною схемою з отриманням валового безсортного марганцевого оксидного концентрату ($\gamma = 40,36\%$, $\beta = 39,50\%$ і $\varepsilon = 67,95\%$), і після його розсортування концентратів 1, 1 Б сорти і II сорту, а також якості і вихід концентратів 2-го сорту ВМС промпродуктів і шламів ($\gamma = 1,45\%$, $\beta = 26,25\%$ і $\varepsilon = 1,62\%$). При цьому вихід відвальних шламів становить $\gamma = 59,64\%$ з вмістом у них марганцю $\beta = 12,61\%$ і вилучення марганцю $\varepsilon = 32,05\%$.

4. Проаналізовано проектні дані про місткість шламонакопичувачів і фактичні дані про динаміку заповнення шламонакопичувачів «Криві Луки» (укладено 63, 4 млн. т шламу, 12,81% Mn) і «ЧЗФ» (65,7 млн. т, 11,19% Mn). Час до повного заповнення вільної місткості шламонакопичувачів «Криві Луки» становить 5,6 років і «ЧЗФ» 5,05 років, що вимагає проведення проектних робіт і спорудження нових шламонакопичувачів або підвищення, при можливості, обсягів діючих.

5. Розроблено та обговорено програмовані завдання проведення теоретичного обґрунтування і вибору раціональних параметрів агломерації марганцевих концентратів з використанням в складі аглошихти концентратів

ВММС, а також дослідно-промислового освоєння в умовах БЗАФ АТ ПГЗК і цеху агломерації АТ НЗФ виробництва марганцевого агломерату з застосуванням тонкозернистих концентратів ВММС.

6. Сформульовані і обговорені завдання теоретичного обґрунтування, дослідно-промислового освоєння і масштабного впровадження виробництва на АТ НЗФ і АТ ЗФЗ марганцевих феросплавів з використанням в складі шихтових матеріалів агломерату АМ-2.

7. Сформульовані підходи до вирішення екологічних завдань шляхом докорінної модернізації агломераційної машини та агломераційного обладнання аглофабрики БЗАФ.

Матеріали розділу опубліковані в роботі [2].

РОЗДІЛ 2

АНАЛІЗ ОСНОВНИХ ПОЛОЖЕНЬ ТЕОРІЇ І ПАРАМЕТРІВ КІНЕТИКИ ВИСОКОІНТЕНСИВНОЇ МОКРОЇ МАГНІТНОЇ СЕПАРАЦІЇ ШЛАМІВ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ШЛАМОНАКОПИЧУВАЧІВ, ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПИТОМОЇ МАГНІТНОЇ СПРИЙНЯТЛИВОСТІ МАРГАНЦЕВИХ КОНЦЕНТРАТІВ І ХАРАКТЕРИСТИКА МАГНІТНИХ СЕПАРАТОРІВ

2.1 Класифікація рудних мінералів за величиною питомої магнітної сприйнятливості в силовому полі сепаруючих збагачувальних апаратів

Знання достовірних чисельних значень комплексу фізичних властивостей рудних мінералів і відомості про їх контрастності мають теоретичне і практичне значення при моделюванні величин сил, які поділяють мінерали слабомагнітних руд, промпродуктів їх збагачення, а також шламів при високоінтенсивній мокрій магнітній сепарації.

Одним з найважливіших фізичних властивостей мінералів є питома магнітна сприйнятливість (χ , м³/кг). Залежно від величин χ мінерали за класифікацією [11,12] підрозділяються на сильномагнітні $\chi > 3,8 \cdot 10^5$ м³/кг), слабомагнітні ($\chi < 1,26 \cdot 10^{-7}$ м³/кг) і вельми слабомагнітні (при $\chi < 0$ – діамагнітні). За класифікацією активні сили, що розділяють та які виникають в силовому полі збагачувальних апаратів, прагнуть видобути рудні мінерали, а не пов'язані з полем апарату (пасивні сили) і сили тертя, що виникають при русі частинок в в'язкому середовищі (дисипативні сили), їм перешкоджають. На відміну від гравітаційного збагачення, при якому активними силами є сила тяжіння і відцентрова сила, при магнітному – сили тяжіння і відштовхування магнітом і ін.

До дисипативних сил відносяться сили опору середовища, пов'язані з її інерцією, в'язкість розділення і динамічний опір зсуву. При рівномірному

русі потоків частинок сума розділяючих сил $\Sigma F_r = 0$. Це перша важлива умова з ряду інших основних умов процесу поділу мінералів. При вирішенні задачі визначення сталої швидкості поділу мінералів по В.І. Кармазіну [11,12], складається так зване рівняння сепарації, що має вигляд $F_m + F_t + F_c + F_i + F_c \geq 0$, де складові відповідно вектори сил: магнітної F_m , тяжкості F_t , відцентрової F_c , інерції F_i , опору середовища F_c .

При виконанні приблизного розрахунку встановлюється швидкості поділу рудних марганцевих мінералів і порожньої породи. В.І. Кармазін [11] нехтував урахуванням сил інерції і відцентрової сили внаслідок малої маси частинок і прямолінійного руху. У фундаментальній праці Дж.Ватсона [13] з теорії мокрої магнітної сепарації слабомагнітних рудних мінералів нехтується урахуванням сил тяжіння і інерційних сил також через незначності чисельних значень величин цих сил. Наведені вище припущення в роботі Дж.Ватсона [13] за результатами критичного аналізу теорії процесу високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації слабомагнітних руд, виконаного Ю.С. Мостиком [14, 15], характеризуються як головний недолік теорії зазначеної вище роботи Дж. Ватсона.

2.2 Аналіз інформаційного ресурсу даних математичного моделювання процесу високоградієнтної мокрої магнітної сепарації слабомагнітних матеріалів

Як зазначено вище, з ряду відомих способів підвищення корисного вилучення марганцю з шламу в товарні концентрати промислового застосування отримав спосіб ВММС. У ретроспективі багатьма вченими магнітного збагачення корисних копалин були встановлені закономірності кінетики процесів поділу зерен слабомагнітних матеріалів в робочих зонах високоградієнтних магнітних сепараторів.

У роботах Л.І.Хейфеца і Е.Е.Бруна [16] розглянуто загальний підхід до кількісного опису одночасно протікаючих в макроскопічній системі процесів перетворень і перенесення маси і проаналізовані виявлені важливі закономірності [17]. Розвинений авторами [18] підхід застосовано при вивченні ряду фізичних і фізико-хімічних перетворень, ускладнених одночасно протікаючими процесами. Підхід авторів [16–19] ґрунтується на поданні про локальну термодинамічну рівновагу. Систему в цілому розглядають як таку, що складається з безлічі рівноважних систем, кожна з яких характеризується набором локальних параметрів - складом, температурою і тиском, коли стадія перенесення відповідальна за обмін речовиною і (або) імпульсом на деякому просторовому масштабі, який є метричною характеристикою області її протікання [17]. З кожною з стадій пов'язано характерний час, за який зміна певного параметра в ході конкретної стадії (за умови «замороження» всіх інших стадій) стає порівняною за порядком величин з максимальною зміною цього параметра в результаті даної стадії.

При цьому швидкість кожної стадії може бути виражена феноменологічними рівняннями. Для вирішення рівнянь балансу, складених з урахуванням швидкостей всіх стадій, ці рівняння зазвичай призводять до безрозмірного вигляду. Знаходження цих критеріїв по Л.І.Хейфецу і Е.Б.Бруну [16, 18] дозволяє якісно (в окремих випадках кількісно) аналізувати досліджуваний процес, а саме: виявити внутрішні просторові масштаби, встановити можливість протікання процесу в різних режимах і критичні умови існування цих режимів.

Стосовно до процесів збагачення мінеральних видів сировини найбільшу кількість опублікованих в ретроспективі робіт присвячено високоградієнтній магнітній сепарації слабомагнітних руд, розглянутих останнім часом як найважливіший інформаційний ресурс методів збагачення сировинних

матеріалів (Дж. Ватсон, В.І. Кармазін, Р.Гербер, Р.Фрідлендер, В.В.Кармазін, Ю.С. Мостика, А.М.Туркеніч, Ю.Г.Качан і ін.).

2.3 Основні положення теорії процесу ВММС і аналіз системи диференціальних рівнянь, що описують кінетику сепарації слабомагнітних рудних корисних копалин

З ряду теоретичних і технологічних робіт в області високоградієнтної магнітної сепарації в рамках мети і завдання цього дослідження виділена фундаментальна робота Дж.Ватсона [13], присвячена теоретичному аналізу кінетики процесу високоградієнтної магнітної сепарації слабомагнітних рудних і нерудних матеріалів. Головна ідея, покладена в основу розвинутого Дж.Ватсоном підходу до вирішення складного завдання, полягає в розробці та отриманні аналітичних закономірностей, що дозволяють описувати траєкторії руху частинок сепарованої рудної і нерудної речовини близько циліндричного феромагнітного елемента, поміщеного в однорідне магнітне поле.

Як узагальнюючий підсумок багатопланової роботи з урахуванням великої кількості врахованих факторів, що впливають на кінетичний процес сепарації і речовинного середовища, є отримані Дж.Ватсоном системи диференціальних рівнянь, що описують кінетику сепарації слабомагнітних корисних копалин з різною магнітною сприйнятливістю, магнітною проникністю і інших чинників. Наведені нижче диференціальні рівняння Дж.Ватсона мають такий вигляд [13]:

$$\frac{dr_0}{dt} = \frac{V_0}{a} \left[1 - \frac{1}{r_a^2} \right] \cos(\theta - \gamma) - \frac{V_m}{a} \left(\frac{k}{r_a^5} + \frac{\cos 2\theta}{r_a^3} \right); \quad (2.1)$$

$$r_a \frac{d\theta}{dt} = \frac{V_0}{a} \left[1 - \frac{1}{r_a^2} \right] \sin(\theta - \gamma) - \frac{V_m}{a} \frac{\sin 2\theta}{r_a^3}; \quad (2.2)$$

$$k = \frac{M}{2H_0}; M = \frac{2\mu(\mu_w \mu_0)}{\mu_0(\mu_f \mu_w)} H_0; r_a = \frac{r}{a}; V_m = \frac{2\mu(\chi_p \chi_f)MH_0^2}{9\eta a}; \quad (2.3)$$

де: V_m – «магнітна швидкість», параметр, введений Дж.Ватсоном; V_0 – швидкість руху рідини; χ_p , χ_f – питома магнітна сприйнятливості твердої частинки і рідини відповідно; η – коефіцієнт динамічної в'язкості рідини як відношення тангенціальної швидкості до ступеня деформації; μ_0 , μ_f , μ_w – магнітна проникність вакууму, рідини і матеріалу циліндра відповідно; a – радіус циліндра; H_0 – напруженість зовнішнього магнітного поля.

2.4 Особливості та принципова новизна створеної математично-фізичної моделі ВММС, кінетики ВММС слабомагнітних руд

Виконаний Ю.С.Мостиною [16] ґрунтовний аналіз рівнянь руху парамагнітної частки речовини в області намагніченості циліндра показав, що в розрахункові рівняння Дж.Ватсона [13] не входить важлива величина – маса частинки, оскільки він розглядає частку як точку без маси. Ю.С.Мостика [14,15] обґрунтував, що не врахування маси частинки є основним недоліком фізичної моделі і системи диференціальних рівнянь Дж.Ватсона в цілому.

Нехтування Дж.Ватсоном сили тяжіння і інерційних сил, а також допущення при цьому, що для дрібних частинок речовини (менше 75 мкм) ці сили незначні в порівнянні з гідродинамічними силами, є, як показано результатами математичного моделювання [14], недоліком фізичної моделі і диференціальних рівнянь. Поряд з теоретичним аналізом системи рівнянь, Ю.С.Мостика апостеріорно визначив її похибку і межі застосування.

В результаті аналізу інформаційного ресурсу даних про способи і моделі магнітного збагачення слабомагнітних мінеральних середовищ автор [14] виявив, що жодна з проаналізованих математичних і фізичних моделей

збагачення не розрахована на загальний багатофакторний аналіз складного процесу високоградієнтної магнітної сепарації природних (рудних, нерудних) видів мінеральної сировини.

Для усунення недоліків системи диференціальних рівнянь Дж.Ватсона автором [14] розроблена математично-фізична модель мокрої високоградієнтної магнітної сепарації і виведена система диференціальних рівнянь кінетики ВММС слабомагнітних мінеральних видів сировини. Ці рівняння засновані на балансі векторної системи всіх основних сил, що діють на частинки речовини: магнітної, гравітаційної, сили гідравлічного опору руху частинки та сили інерції.

За основу було прийнято наступне рівняння:

$$M_p = \frac{dV_p}{dt} = F_m + F_d + F_g, \quad (2.4)$$

де M_p – маса частинки; V_p – вектор швидкості частинки; $\vec{F}_m, \vec{F}_d, \vec{F}_g$ – вектори магнітної, гідродинамічної і гравітаційних сил, що діють на частинку.

Для базових рівнянь в опублікованих роботах Ю.С.Мостики наведено повний аналіз складових сил, що діють на частинку речовини:

- компоненти вектора напруженості магнітного поля поблизу круглого циліндра, поміщеного в однорідне магнітне поле напруженості H_0 ;
- сили гідравлічного опору руху частинок в рідкому середовищі;
- сили гравітаційної, що діє на частинку.

Після перетворень автором [15] наведено рівняння руху магнітної частинки в області циліндричного феромагнітного елемента робочої зони високоградієнтного магнітного сепаратора. Ю.С.Мостикою отримана система диференціальних рівнянь, що описують закономірності руху частинок з урахуванням всіх сил, що діють на неї, близько намагніченого циліндра, наведена нижче.

$$\frac{d^2 r}{dr^2} - r \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2 = \frac{1}{r} \left[\frac{V_m}{r^3} \left(\frac{A}{r^2} + \cos 2\theta \right) - N_d (V_{p_s} - V_{f_s}) \right] + q \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_p} \right) \cos(\theta - \beta); \quad (2.5)$$

$$r \frac{d^2\theta}{dt^2} + 2 \frac{dr}{dt} \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{r} \left[\frac{V_m}{r^3} \sin 2\theta - (V_{p,\theta} - V_{f,\theta}) \right] q \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_p} \right) \sin(\theta - \beta), \quad (2.6)$$

$$\text{де: } A = \frac{\mu_w - \mu_f}{\mu_w + \mu_f};$$

$$V_m = \mu_0 (\chi_p - \chi_f) \frac{d_p^2}{18\eta} \frac{M H_0}{r_w}; \quad (2.7)$$

де r – радіус-вектор даної точки поля; θ – полярний кут, що визначає положення даної точки; V_m – магнітна швидкість, $V_{p,r}$ – радіальна складова швидкості частинки; $V_{f,r}$ – радіальна складова швидкості рідини; ρ_f – щільність рідини; ρ_p – щільність частки; $V_{p,\theta}$ – тангенціальна складова швидкості частинки; $V_{f,\theta}$ – тангенціальна складова швидкості рідини; A – безрозмірний параметр; d_p – діаметр частинки; M – маса частинки; H_0 – напруженість зовнішнього магнітного поля; r_w – радіус феромагнітного елемента матриці.

Таким чином, у роботах Ю.С.Мостики доведено, що рівняння Дж.Ватсона, наведені по високоградієнтній мокрій сепарації речовин, в роботах багатьох дослідників є по суті окремим випадком більш загальної системи рівнянь Ю.С.Мостики.

На підставі даних проведених теоретичних і експериментальних досліджень розроблено алгоритм моделі розрахунку прогнозних показників збагачення слабомагнітних руд в робочій зоні високоінтенсивного магнітного сепаратора [14, 15].

2.5 Магнітні властивості рудних оксидних і карбонатних мінералів марганцю і експериментальне визначення питомої магнітної сприйнятливості марганцевих концентратів і концентрату ВММС шламу відпрацьованого шламонакопичувача

У числі актуальних завдань є порівняльний аналіз ресурсу теоретичних і експериментальних даних про магнітні властивості стехіометричних кисневих сполук марганцю (оксидів, по хімічному складу адекватних рудним марганцевим мінералам) і питомій магнітній сприйнятливості мінералів (піролюзит, псиломелан, манганіт та ін.).

Експериментальні дослідження по визначенню магнітної сприйнятливості марганцевих мінералів, концентратів обумовлено тим, що марганцеві руди, які видобуваються в кар'єрах Покровського ГЗК, можуть істотно відрізнятися за хімічним, мінералогічним, гранулометричним складами. Відмінності можуть бути навіть по висоті і довжині рудного шару марганцевої руди.

За даними різних літературних джерел питома магнітна сприйнятливість рудного мінералу піролюзита дорівнює $38 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$, а псиломелану $(80-120) \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ [19]. У рудному пласті може міститися до 20–30% рудної речовини, так званого мангангеля. Крім досить вивчених піролюзита, брауніта, ще в попередні періоди часу також достовірно визначені кріптомелан $\text{K}_{<2} (\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8 \text{O}_6$, тодорокіт $\text{Ca} (\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8 \text{O}_6$, бернессіт $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_x \text{MgMn}_6\text{O}_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Рудні карбонатні стяжіння представлені ізоморфним рядом мінералів: кальцит - манганокальцит - кальцієвий родохрозит.

Істотні змінення по висоті і простирання хімічного і мінералогічного складу марганцеворудного шару обумовлює необхідність експериментальних досліджень магнітні властивості і структури марганцевих мінералів та одержуваних продуктів збагачення сирих руд і сепарації шламів з

відпрацьованих шламонакопичувачів. Результати експериментів по визначенню властивостей рудних марганцевих мінералів, так само як і концентратів ВММС шламів, дозволяють проводити коригування прогностичних розрахунків корисного вилучення марганцю для вдосконалення технології та обладнання високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу.

Магнітні властивості кисневих хімічних з'єднань марганцю, рудних марганцевих оксидних і гідрооксидних мінералів. Важливою характеристикою рудних марганцевих мінералів, схильних при магнітному збагаченні слабомагнітних руд, проміжних продуктів (пісків) і шламів вилучатись в корисні товарні марганцеві концентрати, є магнітна сприйнятливість оксидних, гідрооксидних і карбонатних мінералів. Магнітна сприйнятливість χ в статичних полях дорівнює відношенню намагніченості речовини J до напруженості H намагнічуючого поля $\chi = J/H$, величина χ – безрозмірна. За існуючою класифікацією магнітних властивостей марганцеві рудні мінерали, як і стехіометричні оксиди марганцю, відносяться до групи парамагнетиків. Як відомо [20-23], парамагнетик представляє собою речовину, яка може намагнічуватися в зовнішньому магнітному полі, тобто силовому полі, що діє на рухомі електричні заряди і на тіла, що володіють магнітним моментом (незалежно від стану їх руху). Магнітне поле характеризується вектором магнітної індукції B , вимірюваної в теслах: $1 \text{ Тл} = 1 \text{ Гс (гаус)}$. У відсутності зовнішнього магнітного поля, як відомо, парамагнетик немагнітний. Під дією зовнішнього магнітного поля магнітні моменти орієнтуються переважно у напрямку поля. В результаті парамагнетик набуває намагніченість J , пропорційну напруженості поля H .

Магнітна сприйнятливість марганцю як парамагнетика дорівнює $+9,6 \cdot 10^{-6}$. Магнітна сприйнятливість стехіометричного складу кисневих хімічних сполук марганцю наведена в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Магнітна сприйнятливість стехіометричного складу кисневих хімічних сполук марганцю при 293 К і нормальних умовах

Кисневі сполуки марганцю	Мінерали марганцю	Магнітна сприйнятливість при 293 К	Магнітні властивості
MnO монооксид	манганозит	$+ 4,85 \cdot 10^{-3}$	парамагнетик*
Mn ₂ O ₃ сесвіоксид	брауніт	$+ 1,41 \cdot 10^{-5}$	парамагнетик
Mn ₃ O ₄ оксид марганцю (II, III)	гаусманіт	$+ 1,24 \cdot 10^{-5}$	парамагнетик
MnO ₂ діоксид	піролюзит	$+ 2,28 \cdot 10^{-3}$	парамагнетик

*Парамагнетик володіє слабوماгнітними властивостями

З гідрооксидів марганцю стехіометричними є тільки Mn(OH)₂, MnO(OH)₄, HMnO₄. Інші гідроксиди є гідратованими оксидами марганцю змінного складу, близькими по хімічного складу до відповідних оксидів.

Таблиця 2.2

Питома магнітна сприйнятливість основних рудних мінералів марганцю

Мінерал	Формула мінералу	Вміст Mn, %	Густина, г / см ³	Питома магнітна сприйнятливість, $\chi 10^{-8}$, м ³ /кг
Піролюзит	MnO ₂	55 – 63	4,7 – 5	38
Брауніт	Mn ₂ O ₃	60 – 69	4,7 – 5	153
Гаусманіт	Mn ₃ O ₄	65 – 72	4,7 – 9	72
Манганіт	Mn ₂ O ₃ · H ₂ O	50 – 62	4,2 – 4,4	62
Вернадіт	MnO ₂ · nH ₂ O	40 – 45	3 – 3,2	52
Псиломелан	mMnO · MnO ₂ · nH ₂ O	35 – 60	4,4 – 4,7	80 – 120
Родохрозит	MnCO ₃	40 – 45	3,6 – 3,7	172
Манганокальцит	(Mn, Ca) CO ₃	7 – 25	3 – 3,4	172
Олігоніт (манганосидеріт)	(Mn, Fe)CO ₃	43 – 32	3,7 – 3,8	75
Родоніт	MnSiO ₃	32 – 36	3,4 – 3,8	-
Теофраїт	Mn ₂ SiO ₄			-
Бустаміт	(Mn, Ca) SiO ₄	12 – 20	3 – 3,2	-

Питома магнітна сприйнятливість (χ_{num}). рудних мінералів марганцю.

Проведені в ретроспективі експериментальні дослідження, результати яких узагальнені в відомій монографії Я.І.Фоміна [19], показали, що рудні мінерали марганцю (оксидні, гідроокисні, карбонатні) за питомою магнітною сприйнятливостю відносяться до групи парамагнетиків (табл. 2.2).

З числа оксидних мінералів, приведених в табл. 2.2, слідує, що найбільшою величиною питомої магнітної сприйнятливості характеризуються брауніт (Mn_2O_3) ($\chi_{num} = 153 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$) і псиломелан ($\text{mMnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ($\chi_{num} = (80-120) \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$), а серед карбонатних мінералів родохрозит (MnCO_3) ($\chi_{num} = 172 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3 / \text{кг}$) і манганокальцит ($\text{Mn, Ca} \text{ CO}_3$) ($\chi_{num} = 172 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$).

Експериментальне дослідження магнітної сприйнятливості марганцевих концентратів та агломерату. При поміщенні досліджуваного зразка випробовуємого концентрату (агломерату) в магнітне поле на нього діє магнітна сила F_m , яка може бути обчислена за формулою [24-26]:

$$F_m = \mu_0 \alpha V_{зраз} H \frac{dH}{dx}, \quad (2.8)$$

де μ_0 – магнітна постійна, $4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Гн/м}$; α – об'ємна магнітна сприйнятливість (безрозмірна величина); $V_{зраз}$ – обсяг зразка, який вимірюється або обчислений по довжині зразка $L_{зраз}$ і площі поперечного перерізу зразка $S_{зраз}$:

$$V_{зраз} = S_{зраз} L_{зраз}; \quad (2.9)$$

де H – напруженість магнітного поля, А / м ; y – координата по нормалі до поверхні магнітної системи.

Для вимірювання індукції можна використовувати формулу для визначення напруженості магнітного поля:

$$H = B/\mu_0, \quad (2.10)$$

де $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Гн/м}$.

Так як вимірюється маса, а не об'єм зразка, то записуємо формулу магнітної сили через масу зразка, а не через об'єм. Враховуючи що $V = m / \rho$, магнітна сила визначиться за формулою:

$$F_m = \mu_o \varpi m / \rho H dH / dy, \quad (2.11)$$

або з урахуванням $\varpi / \rho = \chi$,

де ρ – щільність матеріалу зразка; χ – питома магнітна сприйнятливість.

Після перетворення отримуємо формулу для визначення магнітної сили у вигляді:

$$F_m = \mu_o \chi m H dH / dy \quad (2.12)$$

У цій формулі відомі величини F_m , μ_o , M , H , dH / dy , тому формула є рівнянням з одним невідомим χ , яке можна визначити за формулою:

$$\chi = F_m / (\mu_o m H dH / dy) \quad (2.13)$$

Характеристика представницьких проб марганцевих концентратів та агломератів для визначення їх магнітних властивостей. Розрахунки прогнозних технологічних показників процесу збагачення слабомагнітних руд, марганцевих промпродуктів і шламів, в тому числі і відпрацьованих шламонакопичувачів, методом мокрої високоградієнтної магнітної сепарації виконуються при наявності вихідних даних: хімічного і гранулометричного складу матеріалу, функції розподілу часток по класах крупності, магнітної сприйнятливості, взаємозв'язку величин питомої магнітної сприйнятливості частинок і їх хімічним і мінеральними складами у вигляді функцій:

$$\gamma = f(R_p); \gamma = (\chi_p); \gamma = (\chi_p R_n^2); \beta = f(\chi R_n^2) \quad (2.14)$$

де γ – вихід продуктів збагачення; R_p – розмір (радіус частинки); χ_p – питома магнітна сприйнятливість частки; β – вміст марганцю в концентраті.

В аспекті цих завдань логічним є постановка експериментів по визначенню магнітних властивостей концентратів різного хімічного складу, отриманих як гравітаційним методом вихідної руди, так і методом ВММС

шламу, в тому числі відпрацьованого шлаконакопичувача АТ ПГЗК (табл. 2.3).

Марганцеві концентрати складу зразків 1, 2 і 3 отримані за гравітаційною схемою, а концентрат зразка 4 – за високоінтенсивною мокрою магнітною сепарацією відпрацьованого шламонакопичувача з підвищеним вмістом кремнезему тонкого (10 – 1 мм) і вельмитонкого (1 – 0) класами крупності. Поряд з оксидними, в табл. 2.3 представлено хімічний склад карбонатного концентрату, який застосовують в суміші концентратів аглошихти при виробництві марганцевого агломерату марки АМ-2 на БЗАФ. Всі концентрати відповідають нормам, передбаченим ТУ У 13.2-00190928-001.

Таблиця 2.3

Хімічні склади представницьких проб марганцевих оксидних, карбонатних концентратів, марганцевого агломерату для визначення магнітних властивостей

№ зразка	Найменування концентрату, агломерату	Вміст компонентів, % мас.							
		Mn	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P	ППП
1	1-й сорт ЧЗФ	45,3	13,1	2,2	1,4	2,0	3,1	0,23	12,2
2	2-й сорт ЧЗФ	35,7	21,1	2,4	2,1	2,4	6,4	0,18	11,5
3	2-й сорт БЗАФ	38,0	15,4	4,7	2,4	2,2	2,85	0,21	16,2
4	2-й сорт ВММС	37,4	24,5	2,2	1,4	1,9	2,55	0,128	10,6
5	Карбонатний концентрат	29,2	9,5	12,2	1,9	2,1	2,25	0,28	30,0
6	Агломерат	41,6	23,12	5,7	2,3	3,0	4,35	0,22	-

Характеристика лабораторної установки і методика визначення магнітних властивостей марганцевих концентратів та агломерату. Експериментальне визначення магнітної сприйнятливості марганцевих концентратів та агломерату проводили на стенді, схема якого представлена на рис. 2.1. Послідовність проведення операцій дослідження викладена нижче [27].

Установка складається з магнітопровода з котушкою (4), підвісу з колбою для досліджуваних зразків (2), пов'язаного ниткою з одним з плечей коромисла аналітичних ваг ваговимірювального пристрою (1). Для розміщення зразка на центральній осі соленоїда нитку пропускали через отвір в кришці. Ваговимірювальний пристрій перед початком вимірювань включається в мережу, і проводиться його прогрів протягом 15 хв. Досліджуваний зразок проби завантажується в пробірку 2 на висоту приблизно 1 см ($L_{\text{зразка}}$) від дна пробірки, закріплюється на підвіс і вводиться симетрично осі електромагнітної котушки 4 на відстані, максимально наближеній до верхнього зрізу котушки. Проводиться зважування пробірки з зразком за допомогою ваговимірювального пристрою 1. Потім включається джерело живлення 5 і на котушку подається напруга.

У формулі (2.5) фігурує напруженість магнітного поля H , яка відповідає середньому значенню H за об'ємом зразка. Її можна визначити двома способами (два різних наближення до точного значення).

1 спосіб: Вимірюється індукція на нижньому і верхньому торцях засипки зразка: середнє значення індукції: $B = (B_1 + B_2) / 2$

$$\text{середнє значення напруженості: } H = B_{\text{ср}} / \mu_0$$

2 спосіб: Вимірюється індукція в точці $y = y_{\text{ср}}$, що відповідає центру засипки зразка.

Координата у цього центру визначається за формулою

$$y_{\text{ср}} = h_0 + h_{\text{зраз}} / 2 \text{ (див. позначення } h_0, h_{\text{зраз}} \text{ на Рис. 2.2)}$$

В одному з прикладів було задано $h_{\text{зраз}} = 10\text{мм}$; $h_0 = 3\text{ мм}$, $y_{\text{ср}} = 8\text{ мм}$.

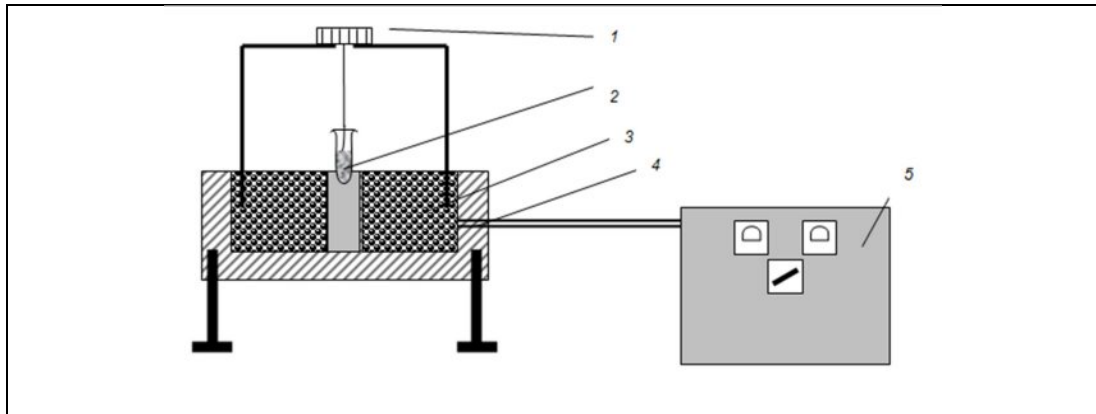


Рисунок 2.1- Принципова схема стенда для вимірювання магнітних властивостей матеріалів:

- 1 – ваговимірювальний пристрій; 2 – пробірка зі зразком;
3 – електромагнітна котушка; 4 – магнітопровід; 5 – джерело живлення

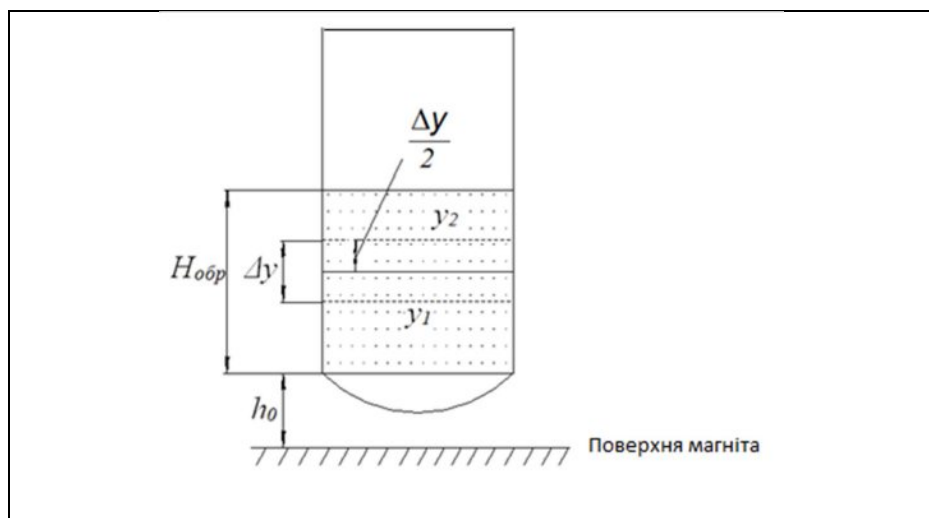


Рисунок 2.2- Схема розміщення досліджуваного зразка щодо магнітного визначення магнітної сприйнятливості марганцевого концентрату і агломерату Після вимірювання індукції B (y_{cp}) в точці $y = y_{cp}$, займаної центром зразка, знаходимо напруженість магнітного поля $H = b_{cp} / \mu_0$.

Після порівняння отриманих значень H за першим і другим способом можна вибрати один з них (другий в подальшому не розглядається). Імовірно кращим способом можна вважати вимір i за варіантом №1 (використовуються значення вимірювань в двох точках). Якби значення магнітної індукції B (y) було лінійним, то результати по 1 і 2 способів збігалися. А так як залежність

не лінійна (близька до експоненційної), то результати будуть відрізнятися, а точніше значення було б отримано при середньоінтегральному значенні індукції при вимірюванні її по багатьом точкам (близько 10 точок).

Похідна dH/dy визначається в результаті вимірювання індукції і наступного перерахунку вбрані в 2 точках за формулою

$$H = B / \mu_o, \text{ що лежать на малій відстані } dy / 2 \text{ вище і нижче середньої}$$

точки зразка за формулою

$$H = (H_2 - H_1) / \Delta y, \quad (2.15)$$

$$\text{де } H_1 = H_{y(\text{ср})} - \Delta y / 2 \quad H_2 = y_{\text{ср}} + \Delta y / 2;$$

$$dH/dy = (H_1 - H_2) / \Delta y, \quad (2.16)$$

$$\text{де } H_1 = H(y), \text{ тобто в точці } y = y_1 = y_{\text{ср}} - \Delta y / 2 \text{ і в точці } y_2 = y_{\text{ср}} + \Delta y / 2.$$

Приведені в табл. 2.4 результати дослідження магнітної сприйнятливості зразків проб свідчать, що марганцеві оксидні концентрати збагачення сирової марганцевої руди за гравітаційно-магнітною схемою (зразки 1, 2 і 3), як і концентрат ВММС шламу відпрацьованого шламонакопичувача (зразок 4), характеризується близькими значеннями питомої магнітної сприйнятливості $(0,36-0,39) \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{кг}$.

Таблиця 2.4

Результати вимірювань і визначення питомої магнітної сприйнятливості досліджуваних зразків проб

Найменування концентрату, агломерату	Маса зразка, г	Магнітна сила, Н	Питома магнітна сприйнятливість, $10^{-6} \text{ м}^3/\text{кг}$
1-й сорт ЧЗФ	1,0	0,0048	0,36
2-й сорт ЧЗФ	0,92	0,004	0,326
2-й сорт БЗАФ	0,90	0,0047	0,396
2-й сорт ВММС	0,95	0,0045	0,36
Карбонатний концентрат	0,92	0,0065	0,54
Агломерат	1,1	0,0165	1,137

Можна заключити, що досягнуте у роботі вилучення марганцю методом ВММС шламу шламонакопичувача 34,5 % обумовлено надзвичайно

тонким фракційним складом марганцевих мінералів мулистої тріади піролюзит – псиломелан – манганіт. Магнітна сприйнятливість карбонатного концентрату на 50% вище у порівнянні з оксидними концентратами. Відносно висока величина $\chi = 1,137 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{кг}$ марганцевого агломерату в значній мірі обумовлена термічними перетвореннями марганцевих мінералів при агломерації агломераційної шихти.

Аналіз загальних характеристик магнітних сепараторів, що застосовуються у гравітаційно-магнітній схемі збагачення марганцевої руди і ВММС шламу відпрацьованого шламонакопичувача. За чинною технологічною схемою збагачення вихідної марганцевої руди на стадіях магнітного збагачення промпродуктів (пісків) і шламів застосовуються сепаратори з сильними магнітними полями для магнітної сепарації цих продуктів. Нижче приведена характеристика сепаратора 4ЕВМ-38/250: діаметр і довжина валка 380 і 2500 мм відповідно; напруженість магнітного поля 1350 кА/м; частота обертання валків до 40 об/хв; потужність приводу 33 кВт; продуктивність 16–22 тис.т/рік. З технологічних параметрів важливими є: крупність сепаруючої марганецьвмісної сировини – не більше 5 мм; вміст твердого в живленні – 70–80%; витрата води 40–50 м³/год. [15].

Високоінтенсивне мокре магнітне збагачення підрешіточних продуктів грохотів (клас – 1 мм) виконувалось на магнітному сепараторі ВМС-100 / 1Т: індукція магнітного поля в повітряному зазорі – 1,0 Тл; швидкість обертання ротора – 3 об/хв; мінімальний тиск циркуляційної води в замкнутому контурі охолодження – 3 атм; мінімальний нагрів циркуляційної води охолодження котушок – 60⁰С; намагнічуючий струм – 100–300 А; обсяг циркуляційної води замкнутого контуру охолодження котушок – 2,0 м³; робочий тиск насоса циркуляційної води – 7,0 атм; продуктивність сепаратора – до 100 т/год.

Розроблено нові конструкції магнітних сепараторів [28] для переробки марганцевих руд і шламів.

На стадії дослідно-промислового відпрацювання параметрів збагачення відпрацьованого шламонакопичувача використовували магнітний сепаратор ПБМ-90/250 з наступними характеристиками: продуктивність 100–160т/ч, магнітна індукція в робочій точці (0,16Тл), швидкість обертання барабана 26 об/хв, діаметр розвантажувальних насадок 30–45мм. На цьому сепараторі вироблялося видалення з пульпи сильномагнітних частинок (металеві речовини, окалина та ін.) [29,30].

Висновки по розділу 2

1. Виконано аналіз інформаційного ресурсу даних про закономірності фізичних явищ і процесів кінетики високоградієнтної магнітної сепарації слабомагнітних промпродуктів збагачення сирової марганцевої руди і ВММС шламів відпрацьованих шламонакопичувачів. Проаналізовано дані про класифікацію фізичних властивостей мінералів на основі значень питомої магнітної сприйнятливості, а також сил, що виникають в силовому полі збагачувального апарату: розділяючих активних сил, пасивних сил, не пов'язаних з полем сепаратора і дисипативних сил.

2. Розглянуто загальні науково обґрунтовані підходи до кількісного опису одночасно протікаючих перетворень і перенесення маси при ВММС слабомагнітних мінералів на основі термодинамічної рівноваги і виявлені відповідні закономірності.

3. Проаналізовано основні положення наукового підходу до вирішення завдання ВММС слабомагнітних руд, що полягає в розробці і отриманні аналітичних закономірностей, які описують за допомогою системи диференціальних рівнянь кінетику магнітної сепарації слабомагнітних матеріалів з різною магнітною сприйнятливістю, магнітною проникністю і іншими факторами.

4. Розглянуто матеріали критичного аналізу роботи Дж. Ватсона, виконаного в роботах Ю.С.Мостики, який і визначив головним недоліком

роботи Дж.Ватсона нехтування силою тяжіння інерційних сил і неврахування в рівнянні руху парамагнітної частинки (мінералу марганцю) в зоні намагніченого циліндра важливої величини – її маси.

5. Проаналізовано розроблену математично-фізичну модель високоградієнтної магнітної сепарації і виведеної системи диференціальних рівнянь кінетики ВММС слабомагнітних матеріалів на основі балансу векторної системи всіх основних сил, що діють на частинки речовини: магнітної, гравітаційної, сили гідравлічного опору руху частинки і сили інерції (роботи Ю.С.Мостики).

6. Проведено аналіз даних щодо магнітної властивості стехіометричних кисневих хімічних з'єднань марганцю, рудних оксидних, гідрооксидних і карбонатних мінералів марганцю – питомої магнітної сприйнятливості, однієї з важливих магнітних характеристик марганцевих мінералів при ВММС шламу; відзначено, що за показниками питомої магнітної сприйнятливості проаналізовані оксидні сполуки марганцю і рудні мінерали марганцю відносяться до групи парамагнетиків.

7. Приведено теоретичні передумови і виконано експериментальні дослідження магнітної сприйнятливості марганцевих концентратів, отриманих за діючою гравітаційно-магнітною схемою збагачення марганцевої сирової руди і концентрату ВММС шламу відпрацьованого шламонакопичувача.

8. Розглянуто технічні характеристики магнітних сепараторів, що застосовуються в діючих технологічних схемах збагачення марганцевої оксидної руди на стадії ВМС підрешіточного продуктів просівання (ВМС-100/1Т), промпродуктів і шламу (4ЕВМ-38/250) і сепаратора ПБМ-90/250 на ділянці сепарації шламу відпрацьованого шламонакопичувача.

Матеріали розділу опубліковані в роботах: [25],[26].

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІЖЕННЯ МІНЕРАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ МАРГАНЦЕВИХ КОНЦЕНТРАТІВ ГРАВІТАЦІЙНО-МАГНІТНОЇ СХЕМИ ЗБАГАЧЕННЯ ОКСИДНОЇ МАРГАНЦЕВОЇ РУДИ І КОНЦЕНТРАТУ ВИСОКОІНТЕНСИВНОЇ МОКРОЇ МАГНІТНОЇ СЕПАРАЦІЇ ШЛАМІВ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ШЛАМОНАКОПИЧУВАЧІВ.

3.1 Рентгеноструктурні дослідження марганцевих концентратів на дифрактометрі ДРОН-2 і Ultima IV (Rigaku, Японія)

Характеристика рудних шламів - оксидних, гідрооксидних, карбонатних.

Рентгенівський структурний аналіз являє собою метод дослідження структури речовини по розподілу в просторі інтенсивності розсіювання рентгенівського випромінювання на аналізованому об'єкті і, поряд з іншими, дифракційним і структурними методами, заснований на взаємодії рентгенівського випромінювання з елементом речовини, в результаті якого виникає дифракція рентгенівських променів [31].

Складність ідентифікації мінерального складу концентратів марганцю при розшифровці рентгенівських дифрактограм полягає в тому, що безводні і гідратовані марганцеві мінерали Покровського, як і інших, родовищ марганцевої руди Нікопольського марганцеворудного басейну [1, 3], представлені різними мінералами марганцю: піролюзитом ($\beta\text{-MnO}_2$), псиломеланом (мінералогічна «суміш» оксидів і гідрооксидів марганцю), вернадітом ($\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), манганітом ($\gamma\text{-MnOOH}$), браунітом (Mn^{2+} , Mn_6^{4+}) $\cdot [\text{O}_8\text{SiO}_4]$ і ін. Розробка шламосховищ пов'язана з визначенням дії води на можливі змінення кристалло-структурних характеристик марганцевих мінералів.

Теоретичний і технологічний інтерес представляє розгляд даних про кристалічні структури і параметри елементарних осередків марганцевих

океанічних залізомарганцевих конкрецій. За даними С.Роя [5] тодороніт має приблизний склад $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K}) (\text{Mg}, \text{Mn}^{2+}) \text{Mn}_5\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$, параметри кристалічної комірки $a = 0,975$ нм, $b = 0,2849$ нм, $c = 0,959$ нм. Мінерал бьорнесіт має формульний склад $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K}) (\text{Mg}, \text{Mn}) \cdot \text{Mn}_6\text{O}_{14} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і гексагональну сингонію $a = 0,235$ нм, $c = 0,708$ нм. Океанічний піролюзит MnO_2 характеризується тетрагональною сингонією $a = 0,430$ нм, $c = 0,287$ нм. Мінерал нсутіт $\text{Mn}_x^{2+} \text{Mn}_{1-x}^{4+} \text{O}_{2-2x} (\text{OH})_{28}$. Таким чином, піролюзит материкового осадового марганцевого родовища ($a=0,430$, $c=0,287$ нм) має параметри елементарної комірки близькі до океанічного піролюзиту.

3.2. Рентгеноструктурне дослідження марганцевих концентратів і агломерату з використанням дифрактометра ДРОН-2

Мінеральний склад марганцевих концентратів та агломерату сорту АМ-2 Богданівської ОАФ, хімічний склад яких наведено в табл. 1, в даній роботі 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.

Характеристики вихідних матеріалів для дослідження. Об'єктами дослідження були чотири зразки марганцевих оксидних концентратів, по одному зразку карбонатного концентрату і агломерату.

Марганцеві концентрати (зразки № 1, 2 і 3) отримані за схемою гравітаційно-магнітного збагачення сирової марганцевої оксидної руди, концентрат №4 – отримано методом високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу відпрацьованого шламонакопичувача. Марганцеві оксидні концентрати відрізняються вмістом марганцю і кремнію. Особливістю карбонатного концентрату є характерне для карбонатних марганцевих руд

високий вміст карбонатів CaCO_3 , $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3$ і відповідно у концентраті CaO і витрати при прожарюванні (в.п.п).

Таблиця 3.1 - Хімічний склад марганцевих концентратів та агломерату сорту АМ-2 виробництва БЗАФ

умовний номер зразка	Вміст компонента, % мас.:							
	Mn	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	P	ВПП
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	-

Результати дослідження, аналіз отриманих дифрактограм марганцевих концентратів і агломерату [32-35]. Рентгенофазова дифрактограма марганцевого оксидного концентрату (зразок 1, 45,38Mn, 13,12 SiO_2) наведена на рисунок 3.1.

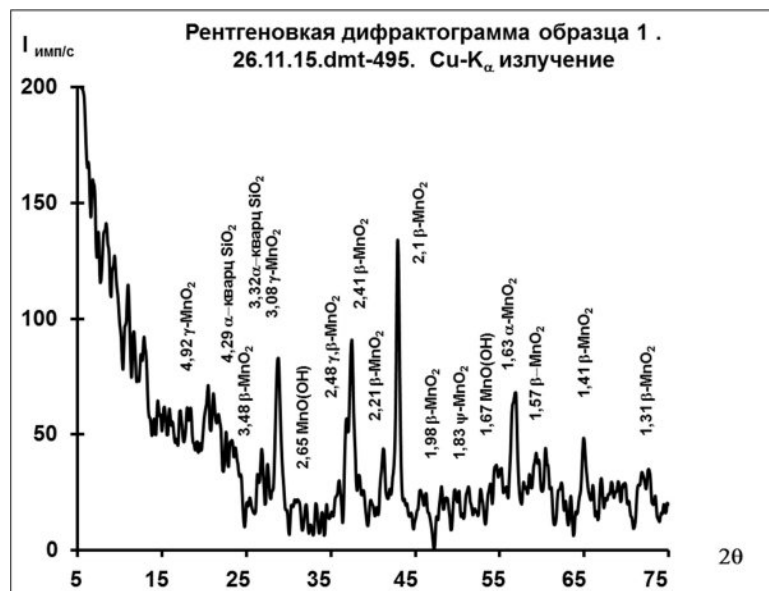


Рисунок 3.1. Рентгенівська дифрактограма марганцевого оксидного концентрату (зразок №1)

Значення чисел біля піків максимальної інтенсивності рентгенівського випромінювання характеризує міжшарові відстані кристалічних решіток

відповідних рудних мінералів марганцю. Приведені на рисунку 3.1 дані свідчать, що основними мінералами марганцю у концентраті зразка 1 є α -, β -, γ - і ψ - MnO_2 . Найбільш представницьким являється мінерал β - MnO_2 , який відповідає мінералу піролюзиту. У меншій кількості при кількісній оцінці, міститься поліморфна модифікація γ - MnO_2 .

Рентгенівська дифрактограма марганцевого оксидного концентрату зразок 2 показана на рисунку 3.2. (35%Mn, 21.1% SiO_2)



Рисунок 3.2 Рентгенівська дифрактограма концентрата зразок 2.

Порівняння дифрактограм зразків концентратів 1 і 2 говорять про практичну ідентичність мінерального складу марганцевих концентратів I-го та II-го сортів ЧЗФ з деякими припущеннями. Додатково можна виділити присутність α - і β -кварцу.

Рентгенівська дифрактограма марганцевого оксидного концентрату зразок 3 показана на рисунку 3.3. (38%Mn, 15.4% SiO_2)

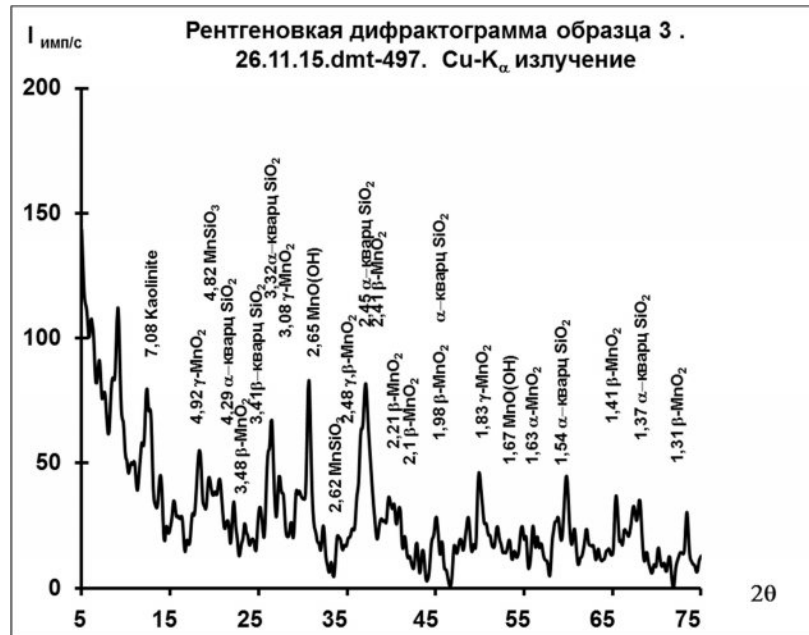


Рисунок 3.3 Рентгенівська дифрактограма марганцевого концентрату зразка 3 2-го сорту БЗАФ, виробленого при збагаченні сирової марганцевої окисної руди.

Принципова відзнака мінерального складу концентрата зразка 3 заключається в суттєво меншій інтенсивності рентгенівського випромінювання для марганцевих мінералів α -, β -, γ - MnO_2 , $\text{MnO}(\text{OH})$ та поява випромінювання металосиліката MnSiO_3 і мінерала породи коаліну $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Рентгенівська дифрактограма марганцевого концентрату зразок 4 показана на рисунку 3.4. (37.4%Mn, 24.5%SiO₂)

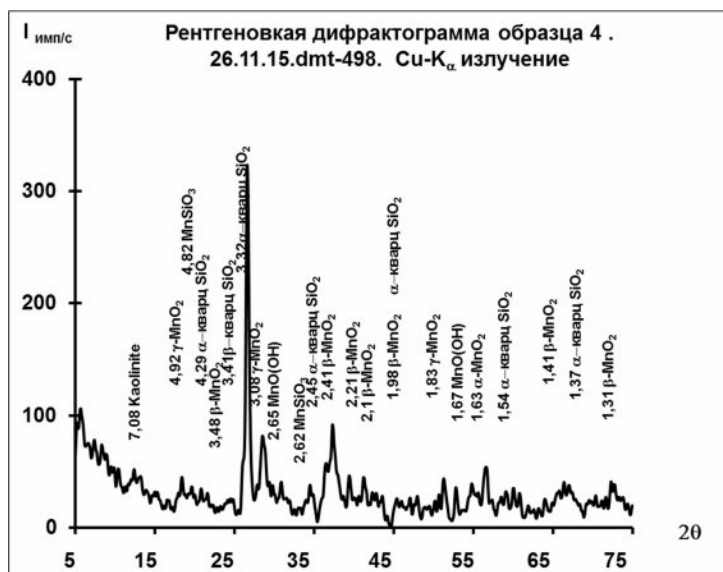


Рисунок 3.4 Рентгенівська дифрактограма марганцевого концентрату 2-го сорту БЗАФ виробленого методом ВММС шлама відпрацьованого шламонакопичувача.

Марганцеві мінеральні фази концентрату ВММС шламу відпрацьованого шламонакопичувача, який сформований у ретроспективі як шламосховище, представлені тонкодисперсною агрегацією ілистиго виду у складі системи піролюзит (β -MnO $_2$) – псіломелан (... - $m\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) – манганіт (MnOOH). Інтенсивність рентгенівського випромінювання мінеральних фаз марганцю не перевищує 30-60 імп/с. Виділяється піки α -кварцю (320 імп/с), а манганіту (85 імп/с) і піролюзиту (90 імп/с).

Рентгенівська дифракторгама марганцевого карбонатного концентрату (зразок 5, 29.2%Mn, 9.5%SiO $_2$, 12.2%CaO) рис.3.5

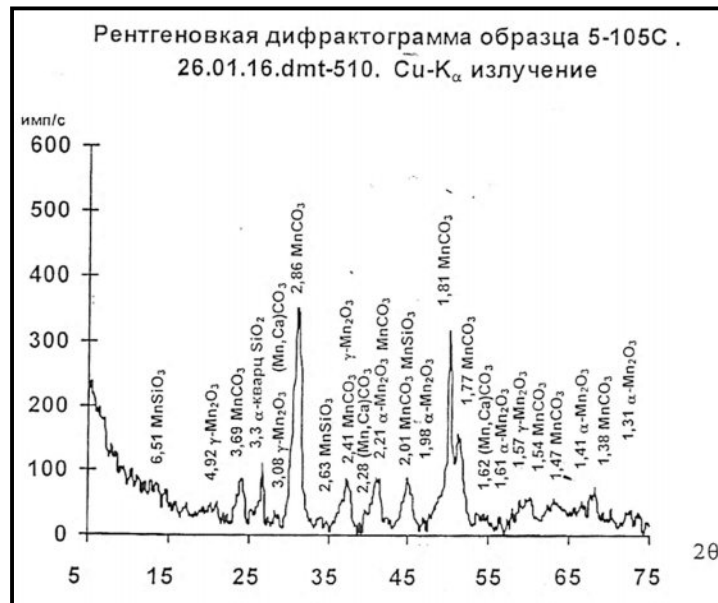


Рисунок 3.5 Рентгенівська дифрактограма марганцевого карбонатного концентрату (зразок 5) виробленого збагаченням сирової карбонатної руди.

Для марганцевого карбонатного концентрату найбільш висока інтенсивність рентгенівського випромінювання характерна для мінерала родохрозиту MnCO_3 піки 350 імп/с і 300імп/с. Поряд з родонітом визначається карбонат $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3$, родоніт MnSiO_3 , та в меншій мірі модифікації оксидних мінералів марганцю $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ і $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ а також $\alpha\text{-SiO}_2$.

Рентгенівська дифрактограма марганцевого агломерату АМ-2 (зразок 6, 41.6%Mn, 23.12%SiO₂ наведена на рис.3.6



Рисунок 3.6 Рентгенівська дифрактограма марганцевого агломерату зразок 6.

Дифрактограма зразка 6 марганцевого агломерату АМ-2 характеризує фазомінеральний склад агломерату, виготовленого в процесі спікання аглошихти на агломашині К 4-50 БЗАФ. До складу аглошихти були залучені концентрати 1-го та 2-го сортів і концентрат ВММС шламу відпрацьованих шламонакопичувачів (37.4%Mn, 9.5%SiO₂, 2.2%CaO). Для підвищення вмісту у складі агломерату оксиду кальцію, до складу аглошихти вводили карбонатний концентрат (зразок 5). При ретельному розгляді рентгенівської дифрактограми виявляється присутність у фазомінеральному складі агломерату марганцеві мінерали α-Mn₂O₃, γ-Mn₂O₃, в меншій мірі γ-MnO₂ та α-кварц. Практично повна відсутність у складі агломерату піролюзиту, магнітиту, гідрооксидів марганцю обумовлена термічним перетворенням їх в умовах агломераційного процесу.

Підсумковий аналіз результатів рентгеноструктурного дослідження мінеральної структури концентратів і агломерату. За даними рентгеноструктурного аналізу особливостей мінерального складу і кристалічної структури марганцевих оксидних концентратів, що виробляються на АТ ПГЗК за гравітаційно-магнітною схемою, і концентрату

високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу відпрацьованого шламонакопичувача, можна зазначити, що вони характеризуються схожими різновидностями марганцевих мінералів і породи.

У складі карбонатного концентрату чітко виділяється присутність родохрозиту MnCO_3 та манганіту типу $(\text{Mn}, \text{Ca})\text{CO}_3$. Виявлений мінеральний склад агломерату характеризує конкретний зразок, який був підлеглим дії конкретним температурним умовам і складу газової атмосфери.

3.4 Рентгеноструктурне дослідження марганцевого окисного, карбонатного концентрату і агломерату з використанням дифрактометра Ultima (Rigaku, Японія)

Рентгенографічне дослідження проведене в монохроматичному $\text{Cu K}\alpha$ - випромінюванні на дифрактометрі Ultima IV (Rigaku, Japan). В якості монохроматора використовували зігнутий монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом крокового сканування в інтервалі кутів 2Θ 10-90°. Крок сканування становив 0.05°, час експозиції в точці 3 с. Для визначення кількісного фазового складу та уточнення періодів ґраток фаз обробку даних дифрактометричного експерименту здійснювали з використанням програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових PowderCell 2.4i. При повнопрофільному аналізі дифракційних картин проводили врахування текстури в зразках з використанням моделі March-Dollase [36]. Поправка в інтенсивність будь якого максимуму hkl в цій моделі здійснюється введенням ефективного множника повторюваності M_{hkl} :

$$M_{hkl} = \sum_{i=1}^m \left(\tau^2 \cos^2 \varphi_i - \tau^{-1} \cos^2 \varphi_i \right)^{-3/2} \quad (3.1)$$

де τ - уточнюваний коефіцієнт текстури, m - кристалографічний множник повторюваності даного сімейства еквівалентних площин $\{hkl\}$, (φ -

найменше значення кута між нормаллю до даної площини (hkl) і заданим вектором текстури. Згідно виразу (1) при відсутності текстури $\tau = 1$, при $0 < \tau < 1$ значення $M_{hkl} > 1$ і інтенсивність максимуму hkl стає більшою в порівнянні з нетекстурованим зразком, а при $\tau > 1$ - значення $M_{hkl} < 1$

Об'єктом дослідження мінерального складу і параметрів кристалічних решіток були марганцеві концентрати оксидний 1-го сорту виробництва ЧЗФ, карбонатний ОЗФ, марганцевий агломерат АМ-2 БЗАФ (таблиця 3.2). Результати дослідження і їх аналіз узагальнений в таблиці 3.3.

Таблиця 3.2.

Хімічний склад марганцевого оксидного, карбонатного концентратів і марганцевого агломерату

Найменування	Вміст компонентів, % мас.							
	Mn	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P	в.п.п
Концентрат 1-го сорту	45,3	13,1	2,2	1,4	2,0	3,1	0,23	12,2
Концентрат карбонатний	29,2	9,5	12,2	1,9	2,1	2,25	0,28	30,0
Агломерат марганцевий	41,6	23,12	5,7	2,3	3,0	4,35	0,22	-

Із представлених у таблиці 3.3 даних даних слідує багатоскладність марганцевого концентрату 1-го сорту ЧЗФ. 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 3.3

Результати рентгеноструктурного дослідження мінерального складу і параметрів кристалічних решіток марганцевих оксидного, карбонатного концентратів і агломерату

Мінерал	Масова доля, %	Параметри кристалічних решіток			
		a	b	c	β-кут
Марганцевий оксидний концентрат 1-го сорту					
MnO ₂ (H ₂ O), 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 ₆ O ₁₂ (H ₂ O) 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 ₃ O ₄	9,22	8,2652	-	-	-
SiO ₂ -кварц	23,00	4,9115	-	5,4241	-

Аналіз мінерального стану агломерату свідчить, що в умовах процесу агломерації марганцеві оксидні мінерали провзаємодіяли з кварцем з утворенням силікату (Mn,Fe)SiO₄, який адекватний природньому мінералу родоніту MnO·SiO₂. Проведені дослідження з використанням дифрактометра Ultima IV дозволило отримати кількісний мінеральний склад концентратів і агломерату, а такому конкретні значення параметрів кристалічних решіток оксидних, карбонатних і силікатних складових.

3.5 Дослідження мікроструктури і хімічного складу мінеральних різновидів марганцевого концентрату високо інтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу відпрацьованого шламонакопичувача методом електронної мікроскопії і рентгеноскопічного мікроаналізу

Матеріал, методика і результати дослідження.

Зразок марганцевого концентрату ВММС шламу поміщали в обойму з корозійностійкої сталі. Проміжок поміж обоймою і зразком концентрату заливали сплавом Вуду, а потім шліфували і полірували. Для виявлення розподілу фазових (Mn, Si, Fe) та домішкових (P, S) елементів поміж марганцевими рудними мінералами і мінералами пустої породи проводили електронномікроскопічні і рентгеномікроскопічні дослідження.

Рентгеноспектральний мікроаналіз проводили у в режимі кольорового картування на хвильовому (енергодисперсійному) електронному мікроскопі «SUPRA» з прискорює напругою 20 кВ. Марганцевий концентрат 2-го сорту ВММС шламу мав наступний валовий хімічний склад (% по масі):

Mn	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe	P	ППП
37,4	24,5	2,2	1,4	1,9	1,7	0,18	10,6

На рис. 3.7. представлена мікроструктура полірованої ділянки 400x300 мкм шліфа марганцевого концентрату в кольоровому зображенні з позначенням спектрів - місць мікрозондування мінеральних фаз електронним променем [35].

Хімічний склад зондованих електронним променем мінеральних фаз представлено в таблиці 3.4.

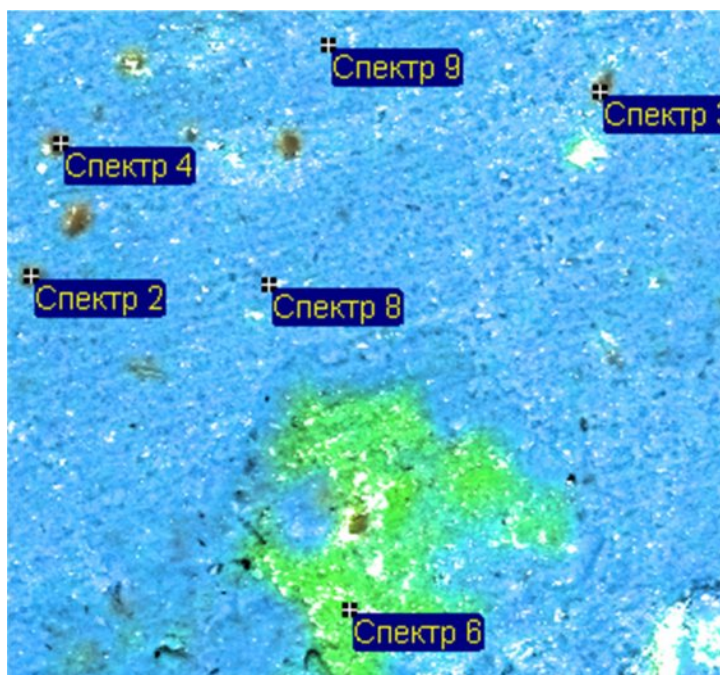


Рисунок 3.7 Мікроструктура ділянки (поля) шліфа марганцевого концентрату 2 сорту ВММС, отримана в режимі кольорового зображення із зазначенням точок (спектрів) мікрозондування

Таблиця 3.4 - Результати рентгеноспектрального мікроаналізу мінеральних фаз концентрату ВММС шламу відпрацьованого шламонакопичувача

№ спектра	Вміст елемента,% по масі							
	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S
Сумарний спектр	31,10	-	0,69	1,23	0,68	3,67	0,68	0,21
2	41,29	-	-	1,04	13,29	21,01	-	-
3	52,98	-	6,52	0,18	7,41	23,97	-	-
4	56,13	-	-	-	0,07	40,60	-	-
6	29,72	8,44	-	0,20	0,63	2,7	16,58	-
8	29,80	3,22	0,66	1,50	0,34	6,85	16,58	0,27
9	30,18	1,47	0,69	1,44	0,55	1,12	0,65	0,23

Продовження табл. 3.4.

Вміст елемента,% по масі								
K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Sr	Ba
1,65	2,49	-	0,20	55,64	-	0,14	0,85	0,77
6,07	0,29	-	-	13,99	3,03	-	-	-
0,27	0,45	-	-	8,04	0,29	-	-	-
0,16	-	-	-	3,04	-	-	-	-
0,38	36,70	-	-	4,60	0,60	-	-	-
1,42	1,45	0,30	-	58,96	1,22	-	-	-
1,63	1,37	0,23	-	59,70	1,50	-	-	-

Мінеральна тонкодисперсна фаза з синювато-зеленуватим відтінком розташована по всьому полю шліфа зразка. За вмістом марганцю 59,12% (спектр 9) і 49,58% (спектр 8) з великою часткою достовірності вона може бути ідентифікована як поліморфна модифікація піролюзита $\beta\text{-MnO}_2$ (хімічний склад сполуки діоксиду марганцю 63, 2% Mn і 36,8% O) , яка зустрічається найбільш часто. З урахуванням відносно підвищеного вмісту калію (спектри 8 і 9) (вміст калію 1,42%, 1,63%) подібні марганцеві мінерали можуть бути ідентифіковані мінералом – кріптомеланом загальної формули $\text{K}_2(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$ [37], що має сталеве-сірий, блакитний відтінок.

Пуста порода (спектр 3) складу елементів 23.97% Si, 7.41% Al, 6.52% Na при 52,9% O, може бути віднесена до розповсюдженого в марганцевих окисних рудах мінералу монтморилоніту $\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33}[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{16}]^{0,33-} \cdot \text{Na}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_4$.

Мінеральна фаза (спектр 2) містить елементи K, Si, Al (марганець міг би бути привнесений на поверхню шліфа при поліруванні останнього). Перерахунок вмісту елементів K, Si і Al на оксиди дає результати хімічного складу мінерального утворення потрібної системи $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ складу (% по масі): 9,44% K_2O , 32,42% Al_2O_3 і 58,14% SiO_2 , близького по хімічному складу до лужної каолінової глини.

З числа інших виявлених в марганцевому концентраті мінералів представляє інтерес аналіз мінерального утворення, позначеного на рис. 1 спектром 6 який має наступний хімічний склад (% по масі):

O	F	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Mn	Fe
29,72	8,44	0,2	0,63	2,7	16,582	0,38	36,70	4,60	0,60

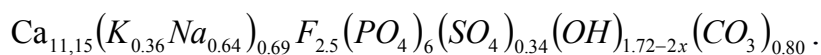
Сума трьох елементів F, P і Ca становить 61,72%, а з урахуванням кисню 91,44% можна зробити висновок, що мінеральна фаза відноситься до одного з фосфатних мінералів вирогідно з групи апатиту, наприклад карбонатфторапатит $\text{Ca}_5[(\text{F}, \text{OH})(\text{PO}_4)_3]$ та інш..

Відомі результати дослідження хімічного складу і деяких фізичних властивостей індивідуалізованих фосфатів (мономінеральних фаз) з шламів збагачення оксидних марганцевих руд промивкою. Фосфатні зерна виділялися сепарацією шламу на одновалковому магнітному сепараторі з напруженою магнітним полем 1100 Ерстед. Мінеральні склади магнітних і немагнітних фракцій та вмісту в них марганцю і фосфору наведені в табл. 3.5.

Таблиця 3.5 – Розподіл марганцю і фосфору поміж мінералами при магнітній сепарації шламу промивки сирової марганцевої окисної руди різного класу крупності шламу

Клас крупності, мм	Фракції	Вихід	Мінерали				Вміст, %	
			Окисні	Карбонатні	Кварц.	Фосфати	Mn	P
+0,16	магнітна	5,9	60,6	30,0	7,0	немає	26,4	0,192
	немагнітна	11,7	од. зер.	2,0	68,0	од. зер.	1,3	0,002
-0,16 + 0,1	магнітна	3,9	67,0	26,0	3,0	немає	29,4	0,162
	немагнітна	9,4	2,0	8,0	79,0	1,0	1,0	0,098
-0,1 + 0,07	магнітна	3,8	75,0	24,0	ед. зер.	немає	31,9	0,168
	немагнітна	8,4	3,0	7,0	90,0	од. зер.	0,7	0,096
-0,04	загальна	53,9	60,0	20,0	20,0	немає	25,4	0,216

Розподіл магнітних і немагнітних мінералів досить чітко проходив до класу крупності -0,07мм. В класі – 0,07мм окисні марганцеві мінерали розподілялись практично порівну поміж магнітною і немагнітною фракцією. У магнітній фракції концентрується приблизна кількість фосфору (0,168-1,92). Індивідуальних зерен фосфатів у магнітних фракціях не виявлено [38], а в немагнітних фракціях практично весь фосфор пов'язан з вільним фосфором, що має багатоелементний склад. Експериментальні дослідження та розрахунки кристалічної структури, виконані у роботі [39], дозволили обґрунтувати, що рудний мінерал франколіт має розрахунковий склад:



При розрахунках автори [39] виходили із даних фундаментальних кристалоструктурних розробок академіка М.В.Бєлова, в яких вперше у світовій дискусії відчизняних і зарубіжних кристалографів щодо природи заміщення аніона PO_3^{5-} аніоном CO_3^{2-} було обгрунтовано, а потім і загальноприйнято, що фосфат-аніон у складі фторкарбогидроксилапотиті може замінюватися неізовалентним карбонат-апатитом CO_3^{2-}

3.6 Експериментальне визначення та аналіз ІЧ-спектрів інфрачервоного випромінювання марганцевими концентратами гравітаційно-магнітного збагачення та концентратом ВММС шламу відпрацьованого шламосховища

Виробнича діяльність АТ ПГЗК з видобутку і збагачення оксидної і карбонатної марганцевих руд супроводжується накопиченням шламів, вміст марганцю в яких в минулі роки при збагаченні багатих оксидних руд досягав від 13 до 19%. Починаючи з 2-го півріччя 2011 року на АТ ПГЗК приступили до практичної реалізації ресурсо-сировинної концепції залучення в технологію ВММС шламу відпрацьованого шламонакопичувача. Метою експериментального дослідження є визначення та аналіз ІЧ-спектрів відбиття рудних і домішкових мінералів марганцевими концентратами збагачення сирової руди й ВММС шламу відпрацьованого шламонакопичувача.

Інфрачервоні спектри (ІЧ спектр) п'яти зразків марганцевих концентратів та одного зразку агломерату отримували на ІЧ-Фур'є спектрометрі Nicolet i s 10. ІК-спектри реєструвалися в режимі дифузного розсіяння в середньому ІЧ-діапазоні. Інтенсивність відображення в цих межах нерівномірна, для наочності виділені два піддіапазону довжин хвиль $1200-3800\text{см}^{-1}$ (Рис. 3.8) і $300-1200\text{ см}^{-1}$ (Рис. 3.9). Отримані дані представлені двома відповідними графічними взаємо пов'язаними залежностями - це хвильове число, та функція Кубелка-Мунка або коефіцієнта відображення (наближений аналог традиційного показника, % поглинання) [40].

У високочастотному ІЧ-піддіпазоні (Рис. 3.8) є смуги, характерні молекулам сорбірованої і кристалізаційної води, а також валентним ($2600\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) і деформаційних коливань (1600 см^{-1}) гідроксильних груп.

Найбільш вологонасичені окисні концентрати (зразки № 1 і № 2), найменш - карбонатний концентрат. Виділяються типова піки карбонат-іона: CO_3^{2-} дифузна смуга з максимумом 1430 см^{-1} - антисиметричні валентні коливання CO_3^{2-} , Окремі вібрації карбонільної групи (1800 см^{-1}) і складові коливання (2500 см^{-1}). Абсолютний лідер за вмістом карбонат-іонів - карбонатний концентрат, зразок № 5. (хімічний склад зразка №5 дивись розділ 2, табл. 2.3)

Велика кількість піків другого, більш низькочастотного, піддіпазона, важко ідентифікувати (Рис. 3.9). Однак, можна припустити, що для марганцевих концентратів піки смуги $700\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ можуть належати різним валентним коливанням тетраедричних оксоаніонів (Фосфатів, сульфатів, силікатів, манганатів і т.п.).

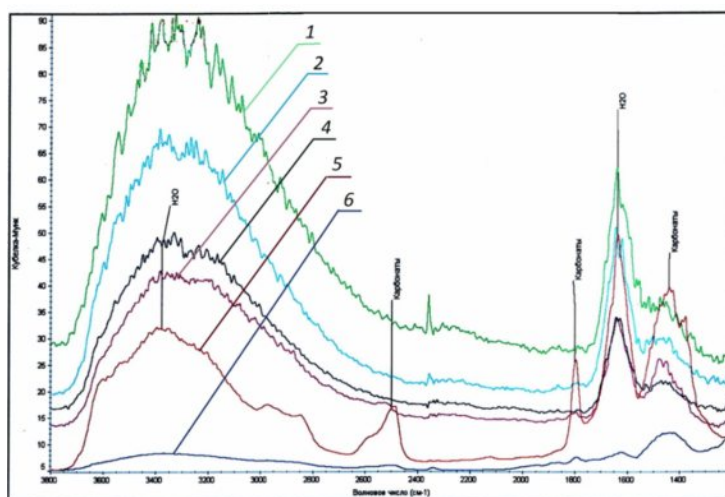


Рис. 3.8 - Інфрачервоні спектри відображення марганцевих концентратів № 1 - № 5 і агломерату № 6, отримані реєструванням в режимі дифузійного розсіювання в середньому ІЧ-діапазоні довжин хвиль $1200\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ ЧЗФ і марганцеві окисні концентрати: 1-й сорт ЧЗФ; 2-2й сорт ЧЗФ; 3- 2-й сорт БЗАФ; 4 – 2-й сорт ВММС шламу; 5- карбонатний концентрат; 6-марганцевий концентрат.

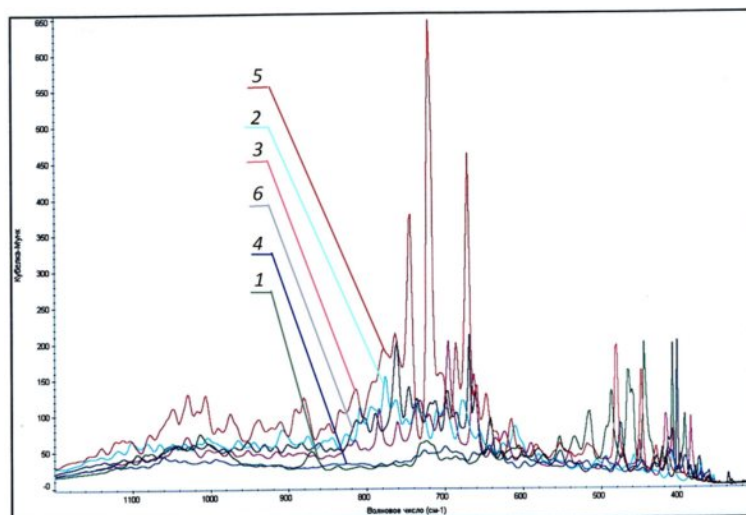


Рис. 3.9. ІК-спектри відображення п'яти зразків марганцевих концентратів та зразка марганцевого агломерату АМ-2, які реєструвалися в режимі дифузного розсіяння в піддіпазоні довжин хвиль 300-1200 cm^{-1} : марганцеві оксидні концентрати: 1-й сорт ЧЗФ, 2-й сорт ЧЗФ; 3 – 2сорт БЗАФ; 4- 2-й сорт ВММС шламу; 5- карбонатний концентрат; 6- марганцевий агломерат.

Для довгохвильової смуги 300-700 cm^{-1} найбільш характерними можуть бути деформаційні коливання тих же солей і валентні коливання зв'язків метал-кисень в кристалічних решітках оксидів, в тому числі і Mn_xO_y . Найбільш сталого діоксиду марганцю належить пік близько 560 cm^{-1} , але в досліджуваних пробах він чітко не виділяється. Дослідження мономінеральних фракцій, витягнутих з сирової оксидної марганцевої руди, показали, що рудним мінералів марганцю характерні піки: піролюзитові фракції 610 і 830 cm^{-1} , манганітової 550, 610 і 1100 cm^{-1} і псиломеланової 550, 830 і 1050 cm^{-1} . В спектрі відображення марганцевого зернистого концентрату, отриманого методом високоградієнтної магнітної сепарації марганцевого шламу відпрацьованого шламонакопичувача, чітко виділяються піки 410 cm^{-1} , 560 cm^{-1} (60), 675 cm^{-1} (220) і 770 cm^{-1} (180),

3.7 Експериментальне дослідження теплофізичних і фізико-хімічних перетворень в марганцевих концентратах при программованому нагріванні

Експерименти проводилися на дериватографі DERIVATOGRAPH-Q-1500 D системи F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey в інтервалі температур 20-1000 ° С. Вимірювання показників ДТА відбувалося з використанням еталона прокаленого до 1500°C порошку глинозему кристалічної структури $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (α -корунд). Для визначення теплових ефектів реакцій і фазових переходів при программованому нагріванні марганцевих концентратів як еталон іспльзовалі теплоту термічної дисоціації. Ентальпія утворення $\text{CaCO}_3\Delta H_{0\text{обр.}} = -1206,6$ кДж/моль.

Залежність зміни енергії Гіббса реакції термічної дисоціації CaCO_3 має вигляд

$$\begin{aligned}\text{CaCO}_3 &= \text{CaO}_{\text{тв}} + \text{CO}_{2\text{газ}} \\ \Delta G_{298}^0 &= 168245 - 143,79T, \text{кДж / моль}\end{aligned}\quad (3.3)$$

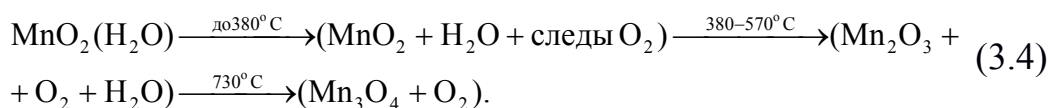
Температура рівноваги цієї реакції ($\Delta G_{298}^0 = 0$) при $P_{\text{CO}_2} = 101$ кПа дорівнює 1170 К (897,0 °С). З наведеного рівняння $\Delta G_{298}^0(T)$ слідує, що ентальпія реакції термічної дисоціації $\Delta H_0 = 168,245$ кДж/моль CaCO_3 .

Об'єктом дослідження були представницькі зразки марганцевих оксидних концентратів, які використовуються у складі аглошихти при спіканні марганцевого агломерату АМ-2 в умовах Богданівської ОАФ.

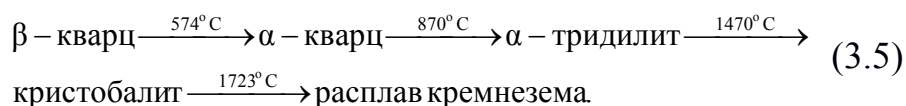
Наважки марганцевих концентратів $M_{\text{нач}} = 1000$ мг. Диференціальні вимірювання параметрів при програмованому нагріванні зразків концентратів проводили на шкалі ДТА 500 мВ, яка проградуїрована на комп'ютері за допомогою стандартних наважок. Швидкість нагріву зразків марганцевих концентратів становила 10°C/хв.

Мета дослідження полягала у виявленні особливостей термічних ефектів при програмованому нагріванні зразків концентратів, отриманих при збагаченні сирової оксидної марганцевої руди, і концентрату високоінтенсивної магнітної сепарації шлама відпрацьованого шламонакопичувача. Виявлені при цьому особливості термічних ефектів, при зіставленні і аналізу з марганцевими мінералами дають інформацію про можливі істотні зміни природи марганцевих мінералів при тривалому знаходженні їх в складі лежалих шламів.

Вище було відзначено, що при дериватографічному дослідженні двоокису марганцю (наважка 300 мг, ТГ = 500 мг, ДТА = 1/2, ДТГ = 1/1,5) виявлено теплові ефекти [41]:



З огляду на те, що в складі концентратів є вільний кремнезем (β -кварц), який при нагріванні проходить через поліморфні перетворення, нижче наведено ряд послідовності цих перетворень і відповідних їм температур:



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

3.8. Результати і аналіз дериватографічного дослідження термічних і фізичних ефектів при програмованому нагріванні зразків окисних марганцевих концентратів ЧЗФ і БЗАФ

На Рис. 3.10 представлена дериватограма еталонного зразка карбонату кальцію (кальциту) масою 1000 мг, що підтверджує достовірність і відтворюваність результатів, викладених нижче щодо експериментів марганцевих концентратів. Обчислені парниковий ефект термічної дисоціації

CaCO_3 ($Q=-1206$ Дж/моль) і температура, відповідна мінімуму на кривій 865°C , добре узгоджується з отриманої розрахунком з рівняння Гіббса ($897,0^\circ\text{C}$).

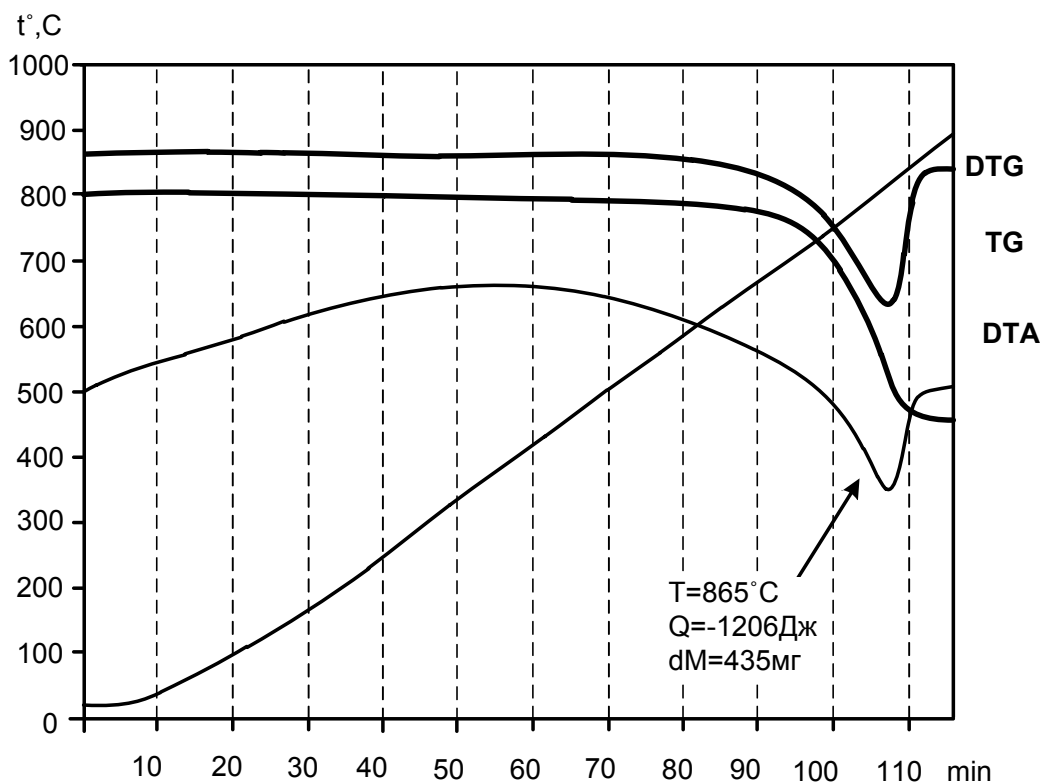


Рис. 3.10 - Деріватограма еталонного зразка карбонату кальцію CaCO_3 .

DTA-500 mV. $M_{\text{поч}} = 1000$ мг, $M_{\text{кін}} = 820$ мг, $V = 10^\circ\text{C} / \text{хв}$.

На Рис. 3.11 представлена деріватограма зразка марганцевого концентрату ЧЗФ І-сортю 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 впп. Цей концентрат використовується в якості компонента аглосуміші концентратів, при спіканні агломерату АМ-2 на БЗАФ. Тепловий ефект пов'язаний з затраттою теплоти на проведення процесу дисоціації, виділенням CO_2 , та відповідним показником зменшення ваги на кривій DTG.

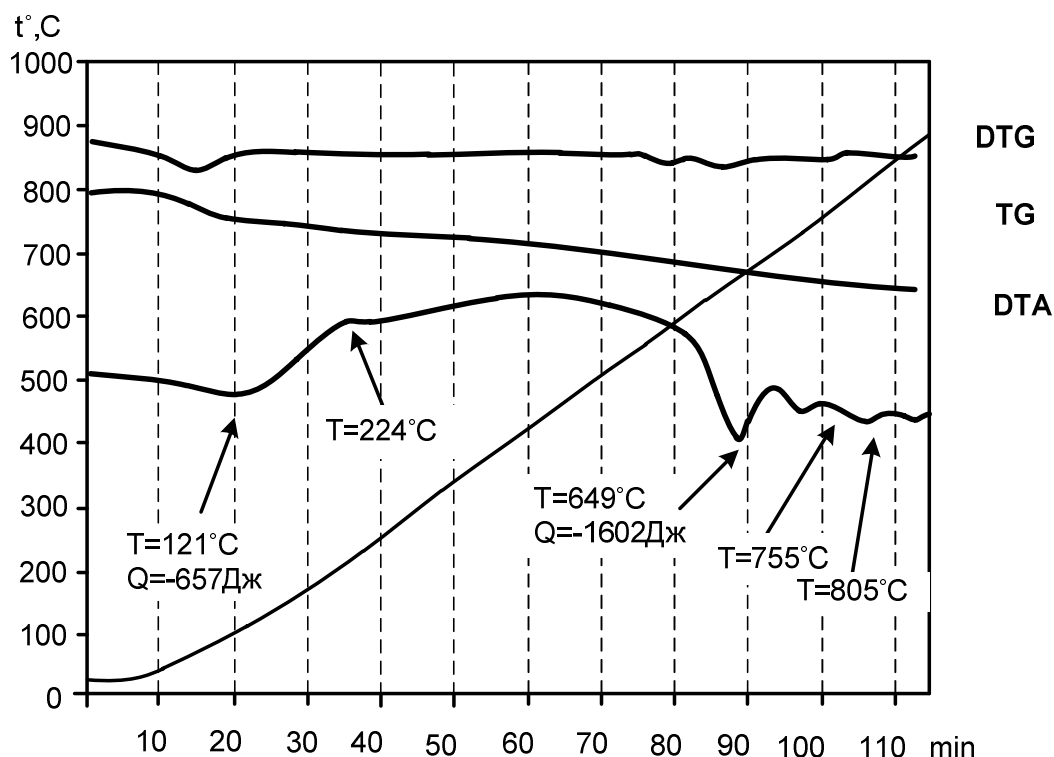


Рис. 3.11 - Дериватограмма зразка марганцевого концентрату

I-сорти ЧЗФ. DTA-500 mV. $M_{\text{поч}} = 1000 \text{ мг}$,

$M_{\text{кін}} = 770 \text{ мг}$, $V = 10 ^\circ\text{C/хв}$.

На дериватограммі концентрату ВММС лежаного шламу масою 1000 мг, нагрівають зі швидкістю 10 об/хв. (Рис. 3.12.), виявлені два види перетворень при подібних за температурі і величинам термічних ефектів: для першого зразка: $121 ^\circ\text{C}$, $Q = -657\text{ Дж}$, 649°C , $Q = -1602 \text{ Дж}$; для другого зразка: $125 ^\circ\text{C}$, $Q = -939 \text{ Дж}$, $647 ^\circ\text{C}$, $Q = -933 \text{ Дж}$. Виявлені ендотермічні ефекти пов'язані з дисоціацією марганцевих складових зразка марганцевого концентрату та втратою адсорбованої води. На рисунку 3.13 представлені дериватограмми перетворень при нагріванні зразків ВММС шламу, які повторюють подібні ендотермічні ефекти, встановлені для зразків концентрату.

Відзначено, що термічна дисоціація $\alpha\text{-MnO}_2$ при підвищенні температури від 500°C до 1000°C супроводжується втратою маси (кисню) з перетворенням $\alpha\text{-MnO}_2$ в нестехіометричний оксид $\gamma\text{-MnO}_{1,75}$ при 370°C і

дисоціацію його при 450°C з утворенням нестехіометричного оксиду $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_{3,44}$, далі $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_{2,96}$ (640°C), $\eta\text{-Mn}_2\text{O}_{2,9}$ (700°C) і $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_{3,732}$ (1000°C).

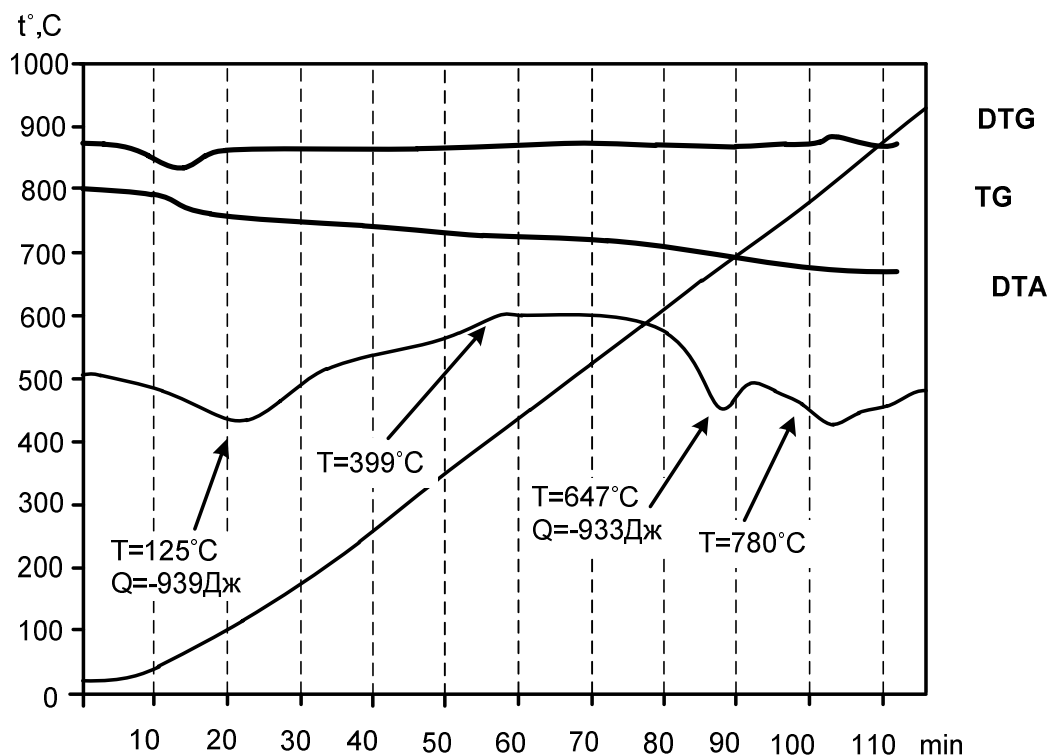


Рис. 3.12 - Дериватограмма зразка концентрату ВММС.

DTA-500 mV. $M_{\text{поч}} = 1000 \text{ мг}$, $M_{\text{кін}} = 820 \text{ мг}$, $V = 10^{\circ}\text{C} / \text{хв}$.

Дослідження термічних перетворень мінералів у складі концентратів вироблених за гравітаційно-магнітною схемою збагачення сирової руди і методом ВММС шламу відпрацьованого шламонакопичувача характеризується однотипними термічними ефектами при близьких значеннях температур.

Висновки по розділу 3

1. Виконано рентгеноструктурне дослідження мінерального складу представницьких зразків марганцевих окисних і карбонатного концентратів, вироблених збагачувальними фабриками АТ ПГЗК в точу числі в концентраті, вперше одержуваних за інноваційною технологією ВММС шламу

відпрацьованого шламонакопичувача. Проаналізовано формульні склади рудних марганцевих мінералів окисної і карбонатної руд Покровського родовища, підтверджено різноманіття в рудах складних за хімічним складом та кристалічній структурі безводних і гідратованих мінералів марганцю і асоціатної порожньої породи.

2. Із застосуванням рентгенівського дифрактометра ДРОН-2 отримані дифрактограми представницьких зразків марганцевих окисних концентратів, карбонатного концентрату, агломерату сорту АМ-2, з використанням в аглошихті карбонатного концентрату. Виявлено відмінні риси мінерального складу марганцевих концентратів, які полягають у різній інтенсивності рентгенівського випромінювання марганцевих окисних безводних і гідратованих мінералів в залежності від вмісту відповідних оксидів марганцю в марганцевих концентратах різних сортів.

3. Виконано порівняльне дослідження кристалоструктурних параметрів β - MnO_2 (піролюзита) океанічних залізомарганцевих конкрецій і β - MnO_2 (піролюзита) окисної марганцевої руди Покровського родовища. Підтверджено рівні значення міжплощинних відстаней піролюзита океанічних конкрецій материкової руди Покровського родовища.

4. Із застосуванням електронного мікроскопа «SUPRA» з приставкою РСМА виконаний мікроаналіз тонкої структури рудних марганцевих мінералів і супутніх їм мінералів порожньої породи марганцевого концентрату, одержуваного методом ВММС шламу відпрацьованого шламонакопичувача. Виявлено особливості хімічного і гранулометричного складів марганцевих концентратів 2-сорт, який виробляється за технологією високоінтенсивною магнітною сепарацією шламу відпрацьованого шламонакопичувача.

5. Узагальнені та проаналізовані результати досліджень термічних характеристик безводного оксиду MnO_2 , отриманих із застосуванням дериватографа ОД-102 в інтервалі температур до 1000°C . Розглянуто схеми

термічної дисоціації чистого оксиду MnO при нагріванні до 1000°C [26] (1991 г.). Відзначено, що термічна дисоціація $\alpha\text{-MnO}_2$ при підвищенні температури від 500°C до 1000°C супроводжується втратою маси (кисню) з перетворенням $\alpha\text{-MnO}_2$ в нестехіометричний оксид $\gamma\text{-MnO}_{1,75}$ при 370°C і дисоціацію його при 450°C з утворенням нестехіометричного оксиду $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_{3,44}$, далі $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_{2,96}$ (640°C), $\eta\text{-Mn}_2\text{O}_{2,9}$ (700°C) і $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_{3,732}$ (1000°C).

Таким чином, отримані в експериментах на дериватографі DERIVATOGRAPH-Q-1500D F.Paulik, J.Paulik результати термо-аналітичних характеристик марганцевих оксидних, карбонатних концентратів, в тому числі і концентрату високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу відпрацьованого шламонакопичувача, в поєднанні з даними рентгеноструктурного аналізу, РСМА, ІЧ-спектроскопії, розглядаються як складові частини загального наукового підходу до розробки теоретичних передумов для створення і дослідно-промислового освоєння технології одержання марганцю з концентратів мокрої магнітної сепарації шламу для виробництва марганцевого агломерату АМ-2 з використанням тонкозернистого концентрату класу крупності 10-1 мм і 1-0 мм

Матеріали розділу опубліковані в роботах:[32],[33],[34],[35].

РОЗДІЛ 4 ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВЕ ОСВОЄННЯ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА МАРГАНЦЕВОГО АГЛОМЕРАТУ З ВИКОРИСТАННЯМ КОНЦЕНТРАТІВ ГРАВІТАЦІЙНОГО ЗБАГАЧЕННЯ ВИХІДНОЇ РУДИ І КОНЦЕНТРАТУ ВИСОКОІНТЕНСИВНОЇ МОКРОЇ МАГНІТНОЇ СЕПАРАЦІЇ ШЛАМІВ

4.1 Узагальнення експериментальних даних агломераційних процесів огрудкування металургійної мінеральної сировини

Марганцеві руди Нікопольського марганцеворудного басейну характеризуються, як зазначалося вище, відносно низьким вмістом марганцю і великою кількістю в рудному шарі порожньої породи (кварцового піску, складних за хімічним складом і властивостями глинистих мінеральних утворень). Марганцева окисна руда, що видобувається в семи кар'єрах АТ ПГЗК піддається збагаченню по складній гравітаційно-магнітній схемі, одержані марганцеві концентрати різної сортності, поряд з відносно різноманітним гранскладом, мають тонкозернистий склад, що обумовлює необхідність піддавати їх огрудкуванню перед агломерацією.

Аналітичний огляд науково-дослідних робіт, результатів дослідно-промислових експериментів показує, що в початковий період виробництва марганцевих концентратів на МГЗК і ПГЗК, так само як і НЗФ, ЗФЗ, в інститутах «Механобрчермет», «УкрНДІспецсталь», НМетАУ України, науково-дослідному і проектному інституті «Діпросталь» були проведені роботи, метою яких було обґрунтувати раціональні способи огрудкування марганцевих концентратів різних гранскладу і металургійних характеристик.

Основні положення агломераційних процесів були розроблені в різні періоди часу в ставших класичними наукових працях видатних вчених С.Т.Ростовцева, Л.А.Сігова, В.А.Шурхала, В.І.Коротіча, Г.Г.Єфіменка, С.І.Хітрика, А.Т.Хвічія і ін.

Заслужують бути відзначеними важливі для теорії металургійних, в тому числі і агломераційних, процесів наукові праці професора С.Т.Ростовцева щодо встановлення закономірностей термодинаміки хімічних реакцій в металургійних системах, термічної дисоціації оксидів і карбонатів, відновлення оксидів вуглецем, процесів горіння в газових сумішах і твердого палива [42]. С.Т.Ростовцевим обґрунтовано важливе положення, що продукти горіння газових реакцій і твердого палива не тільки забезпечують функцію теплоносіїв, створення температурних умов в розглянутих конкретних технологіях, але і є активними учасниками агломераційного процесу в цілому. Великий комплекс теоретичних і практичних робіт, що мають фундаментальні складові, в галузі створення процесу агломерації залізорудних концентратів виконано особисто і під науковим керівництвом членом-кореспондентом НАН України Єфіменка Г.Г.[43-45].

Багатопланові теоретичні і експериментальні роботи в області агломерації марганцевих концентратів і виплавки марганцевих феросплавів, які характеризуються також як такі, що мають фундаментальні складові, виконані професором С.І.Хитриком і під його науковим керівництвом створеної українською школою феросплавних процесів [46-49]. Результати виконаних в різні періоди часу під науковим керівництвом С.І.Хитрика робіт однозначно підтвердили доцільність вибору для технологічної частини проекту Нікопольського заводу феросплавів технології огрудування дрібних класів крупності марганцевих концентратів способом агломерації. Основні положення і висновки, викладені в численних науково-технологічних розробках С.І.Хитрика і його співавторів наукової школи, до певної міри використовуються і в дисертаційній роботі, як методично-дослідний метод.

Таким чином, поряд з рішенням проблемного завдання огрудування методом агломерації зернистих концентратів ВММС шламу (класів крупності 10 - 1 мм) і особливо класу крупності 1-0 мм, конкретно вирішено актуальне завдання ГМК України щодо підвищення корисного вилучення марганцю з

сирої марганцевої руди, при її збагаченні. Як відомо, корисний витяг марганцю з оксидної сирої руди, що надходить на збагачення за діючою гравітаційно-магнітною схемою збагачення, становить в даний час 72-75%. Кількість марганцю, що переходить при збагаченні руди в шламонакопичувачі, становить 25-28%.

Протягом всього періоду експлуатації збагачувальних фабрик АТ ПГЗК проводилися пошукові роботи, метою яких було підвищення корисного використання марганцю на стадіях збагачення сирої марганцевої руди, в тому числі і до вилучення марганцю з шламів відпрацьованих шламонакопичувачів. Конкретне вирішення цього проблемного складного завдання досягнуто з розробкою, дослідно-промисловим освоєнням і масштабним впровадженням проривної технології отримання сертифікованих марганцевих оксидних концентратів способом високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу шламонакопичувачів (див. Розділ 2). За хімічним і гранулометричним складом масової частки марганцю, кількості води одержуваний марганцевий оксидний зернистий концентрат (ОЗ) відповідає вимогам технічних умов (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 - Вимоги технічних умов ТУ У 07.2-00190928-007 діє до:
2012 до якості зернистого марганцевого концентрату

Найменування продукції	сорт	клас крупності, мм	зміст фракції 10 - 1 мм, %	масова частка марганцю, % не більше	масова частка води, %, не більше
концентрат марганцевий оксидний зернистий (ОЗ)	II	10 - 1	Проте 65,0	34,0	22,0
	II	1 - 0	не більше 15,0	34,0	23,0
	ВМС	1 - 0	не більше 15,0	26,0	23,0
Примітка: В позначенні сорту букви ВМС означають високомагнітну сепарацію.					

Застосування в складі аглошихти отриманого за розробленою в даній роботі технології концентрату високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу відпрацьованого шламонакопичувача класів крупності 10 - 1 мм і перш за все 10 мм зумовило необхідність аналізу теплотехнічних, газодинамічних та фізико-хімічних процесів при агломерації аглошихт на основі теоретичних досліджень отримання залізородних агломератів. Одним з важливих чинників при змішуванні концентратів різних гранулометричних складів є зміна порозности аглошихти. В роботі [50] обґрунтовано доцільність введення в відому формулу Сліхтера фактора форми частинок Φ_{Π} , рівного 1,0 для кулі і приймає значення $\Phi_1 \leq 0$ для частинок іншої форми

$$\varepsilon = (1 - \pi\Phi_1) / [6(1 - \cos\Theta)\sqrt{1 + 2\cos\Theta}] = 1 - \Phi(1 - \varepsilon). \quad (4.1)$$

При порозности куль $\varepsilon_{ш} = 0,40$ і факторі форми частинок кусковий доменної аглошихти $\Phi_1 = 0,8$ порозность її вузької фракції становить $0,52 \text{ м}^3/\text{м}^3$, що відповідає експериментальним даним. Вплив гранулометричного складу суміші на газопроникність шару залізородної аглошихти досліджено в роботі [51].

Аналітичне дослідження впливу теплотехнічних параметрів на температуру запалювання аглошихти. Змінна в горні агломашини температура є інтегральною характеристикою процесу запалювання аглошихти і залежить від ряду факторів і, разом з тим, лише побічно відображає умову запалювання аглошихти.

Середня за час запалювання аглошихти температура піддається розрахунку і коректному порівнянню з наведеним нижче виразом [52]

$$T_{г.г.} = \frac{(1 - K_{пот})(Q_n^p + \alpha C_B v_B^o T_B^{гор})}{(1 + \Pi) \left[\frac{C_{пр.в}^{\alpha=1} v_{пр.с}^o}{C_B^{T_{пр.с}} v_B^o + (\alpha - 1)} \right] v_B^o C_B^{T_{пр.с}}}, \quad (4.2)$$

де Q_n^p - нижча теплота згоряння палива, $\text{кДж}/\text{м}^3$; $K_{пот}$ - втрати тепла кладкою горна в навколишній простір, частки ($K_{пот} 0,05-0,06$ від приходу

тепла в горн); α - робочий коефіцієнт витрати повітря горіння для даної суміші; v_e^o і $v_{пр.с}^o$ - теоретичний витрата повітря і вихід продуктів згоряння, m_3 ; $T_e^{гор}$ - температура повітря горіння, $^{\circ}C$; c_v і $C_e^{T_{пр.с}}$ - теплоємність повітря горіння і повітря при температурі процесів згоряння, $kJ/(m^3 \cdot ^{\circ}C)$; Π - підсосі повітря в горн, частки, якщо $\Pi = 0$, $T_{г.г.} = T_{пр.с.}$, а $w_{г.г.} = W_{пр.с}$ (теплоємність продуктів згоряння при $\alpha = 1$ і швидкість фільтрації газу, віднесена до продуктів згоряння, зрозумілі з рівності).

Від правильної організації і науково обґрунтованих параметрів запалювання аглошихти значною мірою залежить механічна міцність верхнього шару спеченого агломерату. За даними робіт зарубіжних дослідників задовільна міцність верхнього шару залізрудного агломерату забезпечується при $Q_1=45-50$ $мДж/м^2$ і інтенсивності запалювання ($I = 60.c.g.t.g.\omega_r$) $33- 42$ $мДж/(м^2 \cdot \min)$. За даними Л.К.Герасімова і ін. [53] в вітчизняних роботах наводяться значення $Q_1 = 44-70$ $мДж/м^2$, $q_{зж} = 145- 70$ $мДж/м^2$ агломерату шихт при $\tau_{зж} = 1,0-1,5$ хв.

Вплив різних факторів агломераційного процесу на питому витрату тепла на запалювання аглошихти при спіканні залізрудного агломерату. Л.К.Герасимов і ін. [54] питому витрату тепла на запалювання аглошихти рекомендують розраховувати за запропонованим ними виразом:

$$q_{зж} = 1000 \cdot Q^1 / (H k_{ш} \rho_{ш}) = 6 \cdot 10^4 (C_{г} t_{г} \omega \tau_{зж} / (H k_{ш} \rho_{ш})), \quad (4.3)$$

де Q^1 - кількість тепла, одержуваного шаром шихти від зовнішнього джерела запалювання, $кДж / год$; H - висота шару шихти, $м$; $k_{ш}$ - вихід придатного агломерату з вологою шихти, $кг/кг$; $\rho_{ш}$ - щільність (насипна маса) шихти, $кг/м^3$; $C_{г}$ - теплоємність продуктів згоряння, $кДж/(м^3 K)$; ω - швидкість фільтрації на вході в шар, $м^3/(м^2 c)$; t - температура, $^{\circ}C$.

Витрати тепла на запалювання аглошихти ($Q_{зш}$, $кДж/год$) за даними Ю.А. Фролова [55] можуть бути розрахована за рівнянням

$$Q_{зш} = 3,6 \cdot 10^3 C_{г.г.} \omega_{г.г.} t_{г.г.} F_{г.г.} / (1 - q_{п}), \quad (4.5)$$

де $C_{г.г.}$ - теплоємність горнових газів, кДж/(м³К); $t_{г.г.}$ - температура горнових газів на вході в шар, °С; F_r - площа шару під горном, м²; $\omega_{р.р.} = \omega_{пр.с.}(1 + \Pi)$ - швидкість фільтрації горнових газів через шар під горном, м/с; Π - підсоси повітря в горн, частки; $\omega_{пр.с.} = V_{пр.г.}/3,6.103$ F_r - швидкість фільтрації продуктів згоряння газу через шар під горном, м/с;

$[V_{пр.с.}^o + V_{г.г.}^o(\alpha - 1)]$ м³/год $V_{пр.с.}^o$ і $V_{г.г.}^o$ - теоретичний об'єм продуктів згоряння газу і повітря, м³/м³; $V_{г.г.}$ - витрата газу, м³/год; α - коефіцієнт витрати повітря; q_n - витрати тепла через кладку в навколишній простір в частках до приходу тепла ($q_n = 0,06$).

Розділивши рівняння для розрахунку тепла на запалювання аглошихти на вираз для продуктивності агломашини ($G_{ам}$, т/год):

$$G_{ам} = 6 \cdot 10^{-2} B_{л} H_{ш} \rho_{ш} U_{ш} k_{ш} \quad (4.6)$$

и виконав деякі перетворення, Ю.А.Фролов [56] отримав рівняння для розрахунку питомого тепла на запалювання шихти, кДж/т агломерата:

$$q_{зж} = 6 \cdot 10^4 \frac{\tau_{зж} \omega_{г.г.} T_{г.г.} C_{г.г.}}{H_{ш} \rho_{ш} k_{ш}^{год} (1 - q_n)}, \quad (4.7)$$

де $B_{л}$ – ширина агломераційної ленти, м; $H_{ш}$ – висота шару, м; $\rho_{ш}$ – об'ємная плотность слоя шихти, кг/м³; $k_{ш}^{год}$ – вихід агломерату з шихти, кг агломерату/кг шихти; τ – час зпалювання, хв. (для аналиуа теплообміну в шарі тривалість запалювання Ю.А.Фроловим прийнята рівною 1 хв.).

Аналіз основних принципів положень щодо товщини зони горіння енергоносія аглошихти і виразів для його випалювання. На підставі теоретичних розробок і аналізу промислового досвіду агломерації залізорудних концентратів встановлені принципові положення про товщину зони горіння спікаємої аглошихти, суть яких в загальному вигляді зводиться до наступного. Товщина шару (зони) горіння енергоносія тим менше, ніж більш тонка його фракція. І, навпаки, зі збільшенням крупності коксика

(мінус 8 мм) горіння супроводжується переходом до зони горіння більшої товщини (35-40 мм).

Обчислення товщини зони горіння коксу в залежності від ряду факторів вироблено за наведеною нижче формулою [57, 58]:

$$Z_o = \frac{2,3nWd \lg[(O_2)_o / (O_2)_{нач}]}{6\sqrt{2(1-m)}(\alpha_{1f} + \alpha_{2f})(1 - \sqrt{b} \arctg 1/\sqrt{b})}; \quad (4.8)$$

$$b = \alpha_M / \alpha_K [(1 - V)/V]; \alpha_{1f} = 3,02 \cdot 103 e^{-41600/RT}; \alpha_{2f} = 0,2 \cdot 103 e^{-28000/RT};$$

де Z_o - товщина зони горіння коксу; T - середня температура поверхні палаючих частинок коксового дріб'язку; α_M і α_K - питома поверхня частинок шихти (без палива і частинок коксового дріб'язку); V - об'ємна частка коксового дріб'язку в шихті; m і n - фільтраційні характеристики шару (пористість і просвіт); d - діаметр частинок палива; W - швидкість газу; $(O_2)_o$ - концентрація кисню в повітрі; $(O_2)_{поч}$ - концентрація кисню в момент займання часток коксу.

Аналіз термодинамічної закономірності окислення частинок твердого палива в зоні горіння. Кінетика окислення частинки твердого палива в зоні горіння при спіканні аглошихти описується рівнянням [59]:

$$\frac{dx}{d\tau} = -K\beta R O_2^n \quad (4.9)$$

де $x=d/d_o$ - відносний діаметр частинки палива; $K = \frac{2\gamma_{O_2}}{d_o \gamma_T C_T'}$ коефіцієнт пропорційності, що враховує властивості газової фази і якість палива, а також питому поверхню палива в шарі; γ_{O_2} - щільність кисню при тиску P і температурі T ; d_o і d - діаметри частинок палива при початку горіння і в даний момент часу; β - стехіометрический фактор, що характеризує продукти горіння вуглецю; $\beta = 0,75 (CO_2 + CO):(2CO_2 + CO)$; R - константа швидкості реакції; O_2^n - парціальний тиск кисню в потоці газу.

Продуктивність агломашины ($G_{ам}$, т/год) при спіканні залізорудного агломерату обчислюється за наведеною нижче формулою [56]:

$$G_{ам} = 6 \cdot 10^{-2} B_{л} H_{сп} \rho_{ш} U_{шкш}, \quad (4.10)$$

де $B_{л}$ - ширина агломераційної ленти, м; $H_{сп}$ - висота шару аглошихти, м; $\rho_{ш}$ - об'ємна щільність шару шихти, кг/м^3 ; $k_{ш}$ - вихід агломерату з аглошихти, $\text{кг агломерату/кг шихти}$. Вихід агломерату залежить також і від раціонального режиму його охолодження на лінійному охолоджувачі [59].

Новизною в дослідженнях впливу факторів на продуктивність агломашини і міцність агломерату залізорудного концентрату характеризується робота T.Umadevi, A.Brahmachryulu і ін. [60]. Автори [60] досліджували вплив швидкості фронту зони горіння на продуктивність агломашини, якість і мікроструктуру агломерату. В експериментах змінювали тиск повітря, що продувається від 900 до 1700 мм водяного стовпа (8,83 кПа до 16,67 кПа) при зміні продуктивності агломашини від 34,37 т / ($\text{м}^2 \cdot \text{доб}$) до 48,90 т/($\text{м}^2 \cdot \text{доб}$) . При виробництві агломерату з регламентованими фізичними та металургійними властивостями максимум продуктивності агломашини (41,0 т/($\text{м}^2 \cdot \text{доб}$)) отримано при тиску повітря, що продувається 1300 мм водяного стовпа (12,75 кПа). При цьому індекс міцності агломерату T_I дорівнює 73,10% і відновити події 71,53 [60].

Заслугує бути відзначеним аналітичний огляд математичних моделей продуктивності агломашин при виробництві залізорудного агломерату [61], а також розроблені та реалізовані проекти запальних горнів вдосконаленої конструкції [62]. За цими проектами проведена реконструкція горнів на ГЗК АТ «Арселор Міттал Кривий Ріг», аглофабриках АТ «Кам'янський меткомбінат», АТ «Азовсталь». При цьому досягнуто зниження витрати газоподібного палива на запалювання аглошихти на 20-30% [62].

Розробляються проекти запальних горнів з склепіним опаленням на основі комп'ютерного моделювання газодинаміки процесу запалювання горна [63].

Аналіз розробок щодо зниження витрат енергії і шкідливих пилогазових викидів в атмосферу при виробництві агломерату шляхом

рециркуляції агломераційних газів. Протоколом по важким металам до Конвенції про трансграничне забруднення повітря на велику відстань, ратифікованим низкою країн, одним з рекомендаційних заходів щодо зниження загрози агломераційних виробництв є рециркуляція агломераційних газів, що відходять [64].

Рециркуляція агломераційних газів у процесі агломерації дозволяє знижувати кількість енергоносіїв. За даними [64] втрати енергії з аглогазів в атмосферу становлять 12,42% загальних втрат при виробництві агломерату або 242,8 МДж/т агломерату, в тому числі 97,12 МДж/т агломерату фізичного і 145,68 МДж/т агломерату хімічного тепла, що є однією з причин (завдань) впровадження контурів рециркуляції агломераційних газів.

І.Райдетієгер, І.Стясни і ін. [65] представили рекомендації щодо обґрунтування рішення проблем охорони навколишнього середовища шляхом розробки і впровадження системи і вибіркової рециркуляції газів, що відходять, для металургійних заводів. Рекомендується система виборчої рециркуляції відхідних аглогазів, розроблена компанією SIEMENS VAI, до установки як в діючих, так і проєктованих цехах, у вигляді додаткової або повністю інтегрованої системи. Ключовим моментом такої системи є сумісність її з процесом MEROS (Maximized Emission Reduction of Sintering), що дозволяє реалізувати найбільш екологічно чисту технологію виробництва залізорудного агломерату.

4.2 Розробка фізико-хімічної моделі і методики комп'ютерного математичного аналізу термодинамічної рівноваги мінеральних утворень в окисдно-силікатній системі при отриманні дослідного агломерату сорту АМ-2

Узагальнений в цьому підрозділі матеріал комп'ютерного моделювання термодинамічної рівноваги фаз в структурі марганцевого оксидного агломерату та дослідження рентгеноспектральним аналізом мінеральних

утворень в агломераті виконано з метою обґрунтування вибору раціонального складу і співвідношення концентратів гравітаційно-магнітного збагачення і високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу.

Як зазначалося вище, в шламонакопичувачах АТ ПГЗК «заскладовано» на 01.01.2016г. 129 млн. т шламу. З 2010р. на БЗАФ на агломашині К 4-50 (65м^2) розпочато великотоннажне промислове освоєння, а потім промислове виробництво марганцевого агломерату з залученням до складу аглошихти марганцевого агломерату АМ-2 концентрату високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу відпрацьованого шламонакопичувача [66-69].

Агломерат сорту АМ-2 характеризується підвищеною механічною міцністю, але разом з тим, в залежності від частки його в аглошихту, кілька зниженою температурою початку оплавлення, що впливає на процеси рідкофазного фазоутворення в верхніх горизонтах дугових електропечей при виплавці феросилікомарганцю.

В якості вихідних даних брали хімічний склад шихти агломерату з 1-ого і 2-гого сортів ЧЗФ (11,45 і 49,10% відповідно), 13,45% 2-сорт (обидві фракції) і 26,0% карбонатного концентрату (табл. 4.2) .

Склад шихти усереднювали, добавка коксика склала 10% до концентрату обидва класів крупності 10-1 і 1-0 мм. Суміш перераховували з урахуванням того, що всі леткі, вода, сірка і карбонати уйдуть ще до досягнення високих температур, і цей склад, що включає тільки оксиди і вуглець, приводили до рівноваги. У газовій фазі враховували тільки СО і СО₂, які можуть утворитися з самої шихти, без підведення повітря і газу, тому що їх точна подача і склад в зоні не відомі.

Таблиця 4.2

Хімічний склад марганцевих окисних і карбонатного концентратів для виробництва агломерату АМ-2 із залученням до аглошихти зернистих концентратів класів крупності 10 - 1 мм і 1 - 00 мм

Найменування матеріалу з концентратами	Вміст компонентів, %									Кількість в складі аглошихти, % мас.	
	Mn	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P	ВПП	Wp		
1-сорт ЧЗФ	45,3	13,1	2,2	1,4	2,0	3,0	0,21	12,2	15,2	11,45	
2-сорт ЧЗФ	38,0	15,1	4,7	2,4	2,2	2,7	0,20	16,2	10,0	49,10	
2-сорт фракція 10-1 мм БЗАФ	37,4	24,5	2,2	1,4	1,9	2,4	0,16	10,6	13,2	6,32	13,4 5
2-сорт ВММС БЗАФ	35,2	21,0	2,4	2,1	2,4	4,3	0,18	11,5	15,3	7,13	
карбонатний концентрат	29,4	9,5	12,2	1,9	2,1	2,3	0,25	30,0	9,8	26,0	
агломерат	41,6	23,1	5,7	2,3	3,0	4,41	0,22	-	-	-	

^{х)}Примітка. Хімічний склад марганцевого агломерату, одержаного спіканням на агломашині К4-50 (65м²) БЗАФ.

З метою допустимого спрощення, враховували вміст тільки основних компонентів у вихідному концентраті і агломераті (Mn, SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃, FeO, P). Система з зазначеними компонентами відповідно з хімічним складом приводилася в рівновагу при 900-1300°C з використанням модуля «Equilib» програми «FACTSage 6.0» і баз даних «FTOxid» і «FACT». У загальному випадку в такій системі можуть бути присутніми до 390 з'єднань і до 48 різних розчинів. За результатами попереднього аналізу були визначені фази, які є найбільш термодинамічно стабільними (їх власна активність дорівнює одиниці), а також їх вміст перевищує 10-23%.

4.2.1 Фізико-хімічне обґрунтування вибору фаз при моделюванні термодинамічної рівноваги багатокомпонентної оксидної системи

На підставі аналізу інформаційного ресурсу даних з певним ступенем вірогідності в якості визначальних учасць в термодинамічній рівноваги є такі однотипні фази, опис характеристик яких наводиться нижче.

Рідка фаза (шлак) включає розплав, що може містити оксиди Al, As, B, Ca, Co, Cr (II, III), Cu (I), Fe (II, III), Ge, K, Mg, Mn (II, III), Na, Ni, Pb, Si, Sn, Zn, Zr, а також до 10% мас. фосфату (PO_4). При високому вмісті SiO_2 можливо розшарування рідко фази на 2 або 3 рідини. Для рідкої фази не всі композиції в складних системах були перевірені, і підсистеми з недостатньою кількістю даних вважалися ідеальними.

Монооксид (структура галіта) включає твердий розчин $\text{FeO-CaO-MgO-MnO-NiO-CoO}$ у всьому діапазоні складів, а також можливі добавки Al (III), Fe (III), Cr (III), Ti (IV), Zn, Zr. Мінералогічно ця фаза еквівалентна вюстіту, периклазу, магнезіальному вюстіту, мангановюстіту, манганозіту (Mn_xO). Фаза може мати розшарування при високому вмісті CaO.

Олівін (оксидний твердий розчин) включає систему $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}_2\text{SiO}_4\text{-Co}_2\text{SiO}_4\text{-Ni}_2\text{SiO}_4\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$. Розподіл катіонів між двома підгратками прийнято до уваги таким чином: (Ca, Fe, Mg, Mn, Co, Ni, Zn) [Ca, Fe, Mg, Mn, Co, Ni, Zn] SiO_4 . Мінералогічна фаза еквівалентна форстериту (Mg_2SiO_4), файаліту (Fe_2SiO_4), тефроїту (Mn_2SiO_4), монтічелліту (CaMgSiO_4), кірштайніту (CaFeSiO_4) і ларніту (Ca_2SiO_4). Фаза може мати розшарування при наявності Ca_2SiO_4 . Таким чином, «Олівіновий фаза» не означає саме олівіну як мінералу, а розглядається як твердий розчин ортосілікатів (Me_1, Me_2) SiO_4 .

Тетраедрічна шпінель включає систему [FeII, III, MnII, III, CrII, III]. [FeII, III, MnII, III, CrII, III, Va] 2O_4 (Va - вакансії), мінералогічно еквівалентну гаусманіту Mn_3O_4 з катіонами Fe і Cr.

Слід зазначити, що для досліджених складів агломерату інших твердих розчинів (гаусманіт, біксбіт ($\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$) $_2\text{O}_3$, алюмосилікати, інші сполуки) в рівновазі не виявлено. Стехіометричною фазою, стійкою в даній системі в інтервалі температур 900-1300°C і найбільш стабільною з усіх розглянутих варіантів, є галаксіт (фаза шпінельного типу MnAl_2O_4).

4.2.2 Розрахунок термодинамічної рівноваги в комплексних оксидних системах при програмованому підвищенні температури

Результати розрахунку термодинамічної рівноваги фаз для початкової аглошихти показані в табл. 4.2 і рис. 4.1 - 4.3. Вже при 900°C спостерігається деяка кількість (3-5%) рідкої фази, що складається головним чином з фосфатної фази, згодом розбавляється SiO_2 і CaO , і в якій практично відсутній марганець [70,71].

Іншим цікавим фактом є область незмішуваності олівінової фази, яка спостерігається при низьких температурах (табл. 4.3). Обидві олівінові фази складаються головним чином з змішаних MgMn , CaMg і CaMn силікатів з невеликою часткою багатих кальцієм силікатів. З урахуванням відомого факту поліморфізму силікатів кальцію слід вважати, що агломерат матиме більш високу міцність і менш схильний до розсипання.

Таблиця 4.3

Рівноважний стан фаз (% мас.) для вихідної шихти

T (°C)	Шлаки	MeO	Олівін A_{1x}	Олівін A_{2x}	Галаксіт
900	2,99	30,83	32,20	29,14	4,84
950	3,07	30,82	33,16	28,14	4,81
1000	4,45	30,97	39,15	20,73	4,70
1050	4,70	31,06	42,96	16,66	4,63
1100	4,83	31,14	56,30	3,18	4,55
1150	4,92	32,23	59,40	-	4,45
1200	4,99	31,33	59,34	-	4,34
1250	5,04	31,44	59,29	-	4,22
1300	5,10	31,57	59,25	-	4,09

^{x)} Провідні фази для олівіну A_1 (в порядку убутання концентрації): MnMnSiO_4 , CaMnSiO_4 , MnMgSiO_4 , MnCaSiO_4 , CaMgSiO_4 , CaCaSiO_4 ; для олівіну A_2 також CaFeSiO_4 .

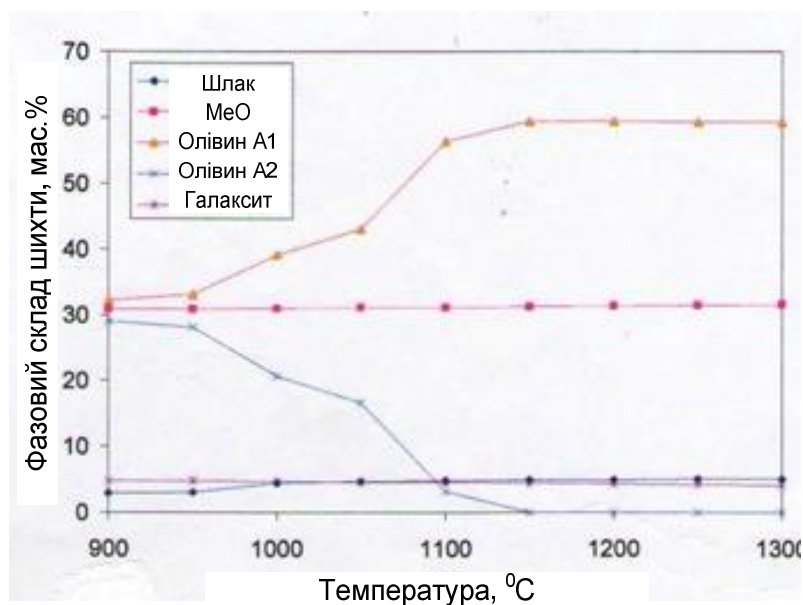


Рисунок 4.1. Зміна фазового складу аглошихти при нагріванні до 1300°C.

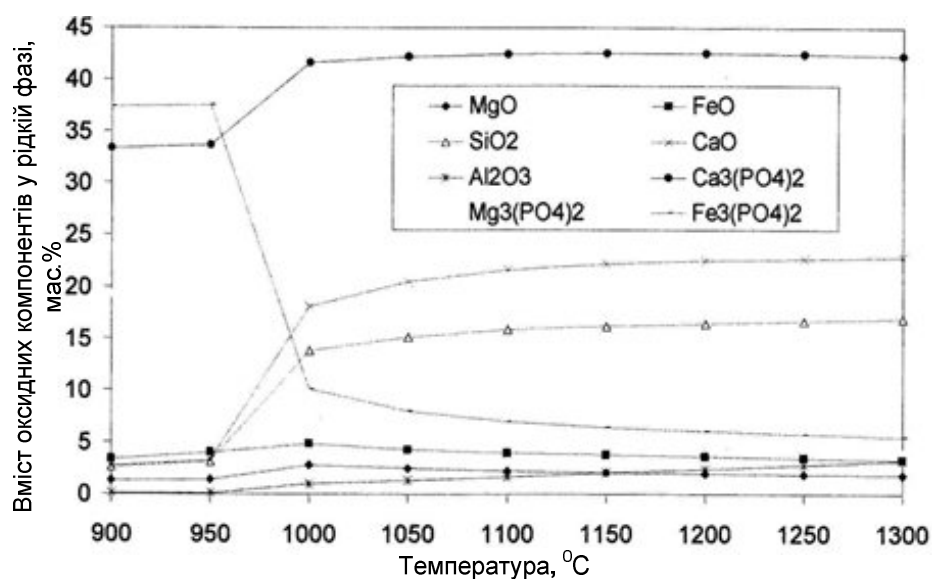


Рисунок 4.2. Склад рідкої фази для аглошихти при нагріванні до 1300°C.

Вміст галаксіту (MnAl_2O_4) і монооксидної фази практично залишається постійним у всьому температурному діапазоні (рис. 4.1, табл. 4.3). Ця монооксидная фаза (MeO) практично повністю (92-96%) представлена MnO з невеликою часткою FeO і MgO (рис. 4.3).

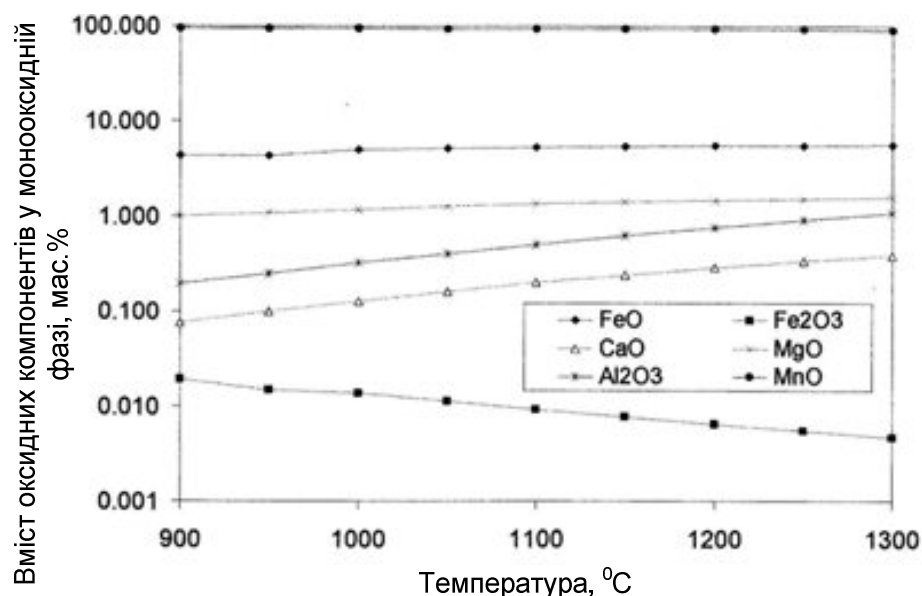


Рисунок 4.3. Склад монооксидної фази аглошихти (% мас., логарифмічна шкала) при нагріванні до 1300° С.

4.2.3 Розрахунок термодинамічної рівноваги фаз для складу агломерату АМ-2

Результати розрахунку термодинамічної рівноваги фаз агломерату АМ-2 промислових випробувань в інтервалі температур 900-1300°С показані в табл. 4.4 і рис. 4.4 - 4.6. Звертає увагу, що тут вже немає розпаду олівінової фази на дві (хоча вона залишається основною), і з'являється також тетрагональна шпінельна фаза (гаусманит). У олівіновій фазі провідними компонентами є MnMnSiO_4 , MnCaSiO_4 , CaMnSiO_4 , MnMgSiO_4 , CaMgSiO_4 , CaCaSiO_4 , MnFeSiO_4 . Співвідношення олівінової фази до MeO набагато більше (10: 1), ніж у вихідній шихті (2: 1), вміст рідкої фази (шлак) майже в 2 рази менше, але її склад не сильно відрізняється (рис. 4.4). Також як і вище, весь фосфор концентрується в рідкій фазі.

Таблиця. 4.4

Рівноважний вміст фаз (% мас.) для агломерату АМ-2 (табл. 4.2, № 6).

t(°C)	Шлак	MeO	Олівін	Т-шпінель	Галаксит
900	1,31	6,45	80,37	6,40	5,47
950	1,33	6,50	80,36	6,34	5,47
1000	1,99	6,69	79,65	6,22	5,44
1050	2,03	6,81	79,62	6,13	5,42
1100	2,05	6,95	79,60	6,00	5,39
1150	2,07	7,16	79,58	5,82	5,37
1200	2,09	7,57	79,57	5,43	5,34
1250	2,11	7,95	79,55	5,08	5,30
1300	2,14	8,33	79,53	4,74	5,26

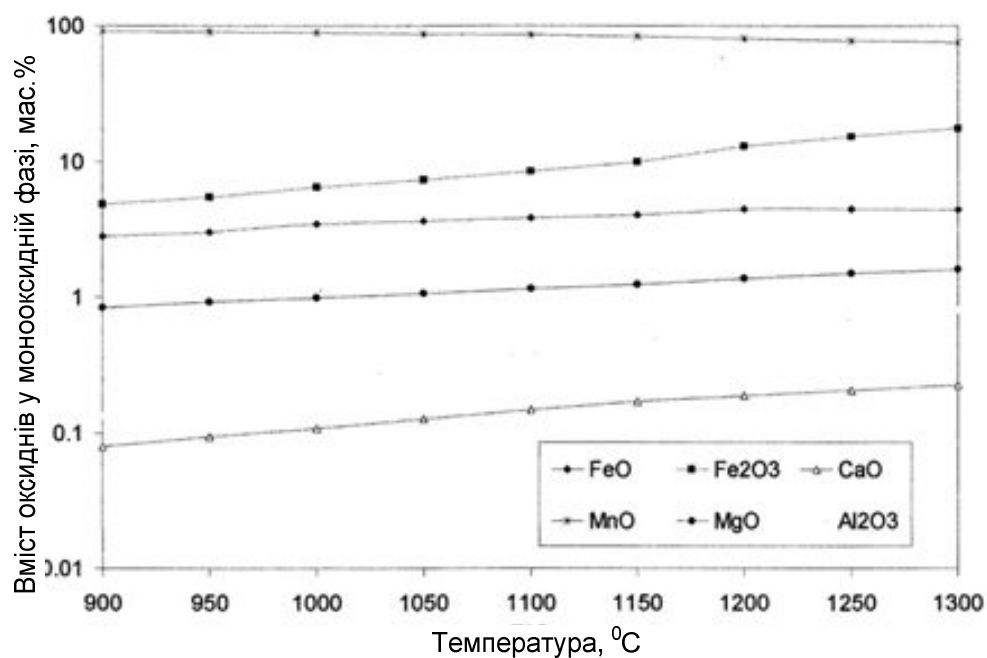


Рисунок 4.4. Склад монооксидної фази агломерату АМ-2 (% мас., логарифмічна шкала) при нагріванні до 1300°C.

У монооксидній фазі трохи більше заліза, ніж для вихідної аглошихти, але в цілому вона представлена MnO (рис. 4.4). Для шпінельної фази (рис. 4.5 - основні компоненти) провідними є гаусманіт і фероманганіт FeMn_2O_4 . У табл. 4.4 показано оціночний розподіл елементів між цими фазами за результатами розрахунків.

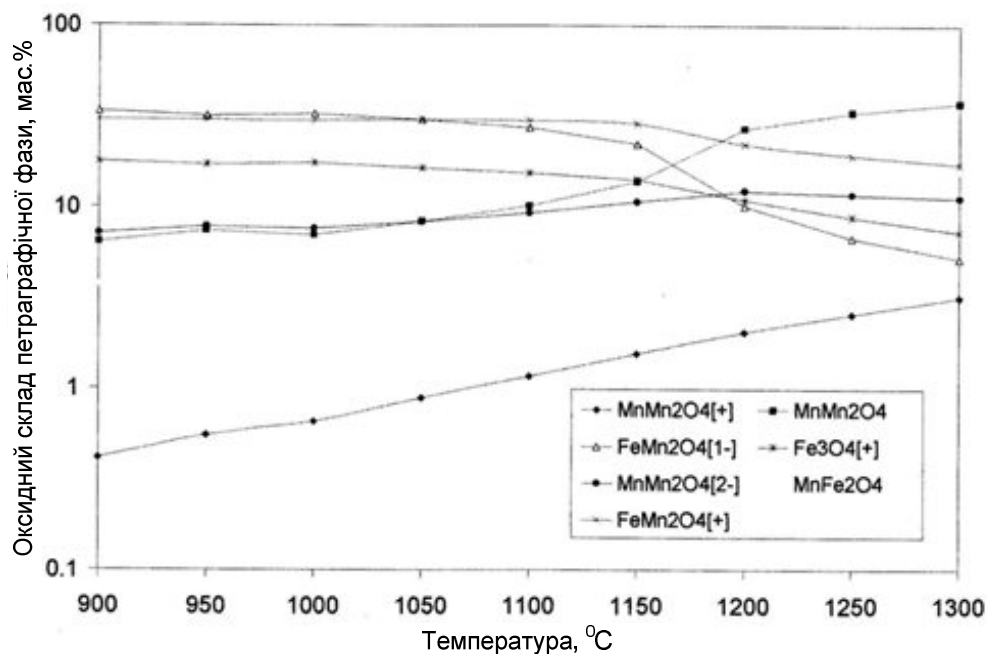


Рис. 4.5. Склад тетрашпінельної фази агломерату АМ-2 (% мас., логарифмічна шкала) при нагріванні до 1300°C.

Таблиця 4.5

Оціночний розподіл елементів між фазами АМ-2 (баланс-кисень до 100%) в інтервалі 900 - 1300°C.

Елемент	Рідка фаза		MeO Монооксидна фаза		Олівінова фаза		Тетрагональна шпінель	
	мін.	макс.	мін.	макс.	мін.	макс.	мін.	макс.
Fe	5,95	18,16	5,66	15,63	0,95	1,26	19,20	30,73
Mn	-	-	58,40	70,57	44,67	45,08	41,44	52,92
Ca	14,86	31,04	0,05	0,16	4,67	5,22	-	-
Si	0,90	7,48	-	-	14,44	14,47	-	-
Al	0,03	1,95	0,12	0,49	-	-	-	-
Mg	2,60	7,04	0,49	0,95	1,71	1,74	-	-
P	10,98	18,41	-	-	-	-	-	-

4.2.4 Аналіз розподілу елементів між мінеральними фазами - розчинами і мінеральними утвореннями в марганцевому агломераті АМ-2 за даними експериментального дослідження методом РСМА

Об'єктом рентгеноспектрального мікроаналізу був марганцевий агломерат наступного хімічного складу: 41,6% Mn, 23,1% SiO₂, 5,7% CaO, 2,3% MgO, 3,0% Al₂O₃, 0,22%P - (табл. 4.2). Результати, отримані РСМА-зондуванням виявлених мінеральних утворень на шліфі агломерату промислового виробництва, представлені в табл. 4.6.

Таблиця 4.6

Хімічний склад мінеральних утворень в структурі марганцевого агломерату АМ-2 виробництва БЗАФ.

Номер спектра	Вміст елемента, % мас.													
	O	F	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Σ
1	43,28	-	1,52	0,40	2,21	21,41	0,46	0,19	2,0	7,96	0,33	18,94	0,68	100,0
2	36,24	4,59	-	2,63	14,68	-	-	-	2,06	-	39,80	-	-	100,0
3	28,47	2,12	-	0,38	0,64	0,90	-	-	-	0,35	-	64,47	2,17	100,0
4	30,08	3,22	-	1,93	-	11,70	-	-	-	2,01	-	51,06	-	100,0
5	41,06	2,05	1,15	1,02	1,55	18,57	0,39	-	1,79	5,57	0,24	26,08	0,53	100,0
6	27,83	3,85	-	0,93	0,72	5,89	-	-	-	1,20	-	57,87	1,71	100,0

Сформовані в процесі промислового спікання аглошихти мінеральні утворення в агломераті сорта АМ-2, як і мікроструктура його в цілому, природно, не може характеризуватися як рівноважна. Разом з тим, як буде показано нижче, з певною вірогідністю може бути отриманий взаємозв'язок виявлених РСМА мінеральних утворень складу в структурі агломерату АМ-2 з передбачуваним комп'ютерним моделюванням термодинамічно рівноважних фаз - як при нагріванні (спіканні) агломераційної суміші концентратів, так і при термічній обробці промислового агломерату АМ-2 в інтервалі температур 900-1300°C.

Склади зондованих двох з шести мінеральних фаз агломерату (спектри 1 і 5 в табл. 4.6) з підвищеним вмістом P, Ca, Si і обмеженим меншим вмістом Mn, в порівнянні з високомарганцовистими фазами, можна віднести до

передбачуваною моделюванням термодинамічно рівноважної мінералогічної фази «рідка фаза» (шлак).

Склади фаз з високим вмістом марганцю (спектри 3, 4 і 6) можуть бути мінералогічно ідентифіковані термодинамічно рівноважною фазою «монооксид». До «олівінової фази», що включає розчини Mg_2SiO_4 - Ca_2SiO_4 - Mn_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 і інші ортосілікати, можна віднести мінеральні утворення (спектр 2) з підвищеним вмістом Mg, Ca, Mn, Fe. Крім індивідуальних наведених ортосілікатів до «олівінової фази» відносяться також мінеральні фази складного складу, які еквівалентні природним мінералам: оливину $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$, монтічелліту $(\text{CaMg})\text{SiO}_4$, кірштейніт $(\text{CaFe})_2\text{SiO}_4$ і ін.

Незважаючи на очевидні кінетичні обмеження у взаємодії вихідних мінеральних утворень в процесі агломерації, експериментальні дані РСМА показують хорошу кореляцію з передбаченими складами фаз на підставі термодинамічних розрахунків.

Таким чином, результати комп'ютерного моделювання термодинамічної рівноваги комплексних оксидних мінеральних утворень у вихідних марганцевих концентратах підтверджують отримані на підставі промислових випробувань показники спікання аглошихт з вихідних марганцевих концентратів та їх співвідношення в складі аглошихті, а також кількість теплоносія (коксіка).

4.3 Розробка і здійснення заходів поетапної модернізації агломашини

К 4-50, агломераційного обладнання та пилогазоочисних установок

Богданівська збагачувально-агломераційна фабрика АТ «ПГЗК» побудована в 1962 р за проектом інституту «Механобрчермет» (м.Кривий Ріг) в складі збагачувального обладнання і однієї агломашини типу К 4-50 з площею спікання агломерату 50м^2 . Апаратурно-технологічна схема виробництва марганцевого агломерату на БЗАФ до модернізації представлена на рис 4.6.

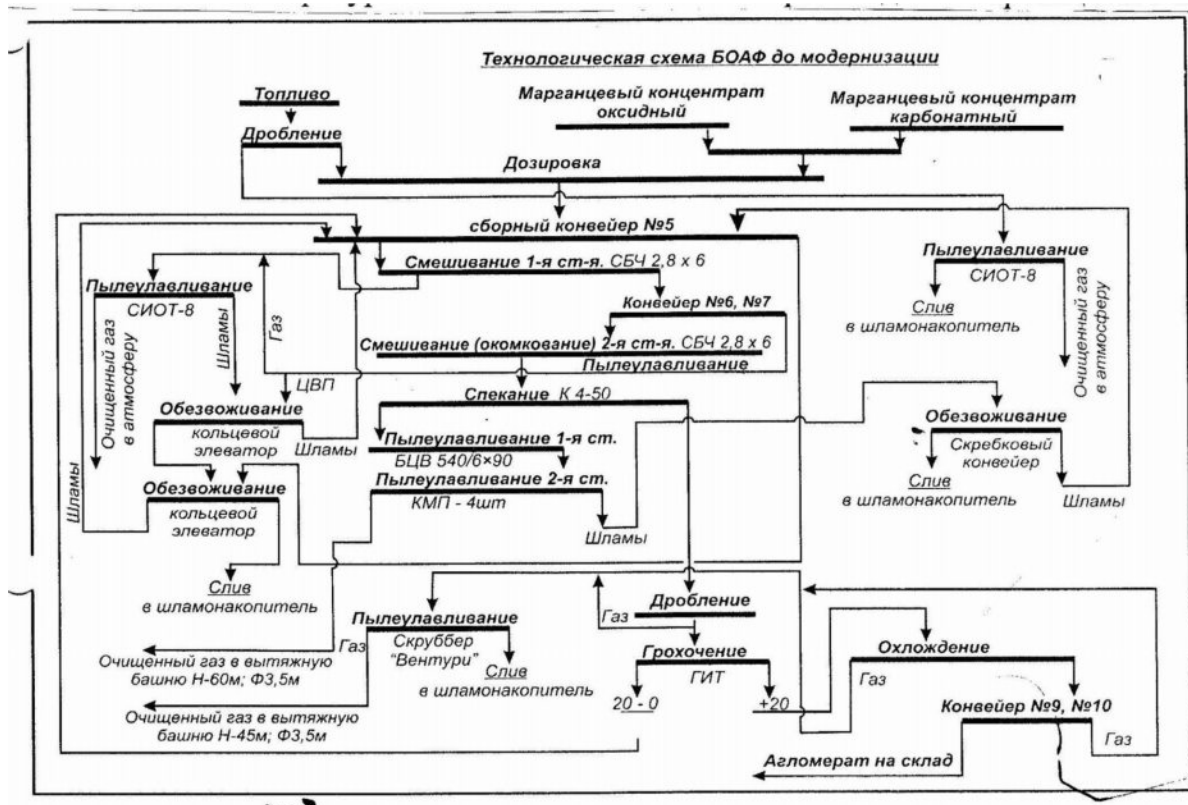


Рисунок 4.6. Наскрізна апаратурно-технологічна схема виробництва марганцевого агломерату на агломашин К4-50 із зазначенням стадій і обладнання пилоловлювання і очищення газів, що відходять на БЗАФ

Шихтові матеріали зі складу стрічковим конвеєром транспортуються в корпус шихтових бункерів. Дозування марганцевих концентратів проводиться дисковим живильником ДТ-20А і двома дозаторами безперервної дії типу ДН, а коксик дозується одним дозатором безперервної дії ДН. Змішування шихти відбувається в дві стадії. Первинне змішування проводиться в барабані-змішувачі в корпусі змішування, а вторинне - в барабані-окомковувачі в корпусі агломерації перед укладанням шихти на агломашини. Складальний конвеєр сдозованної шихти проходить під бункером гарячого прокату, з якого на шихтову суміш (марганцевий концентрат + коксик) укладається повернення агломерату. Висота шару завантаження шихти на спікательний візок по проекту становила 300-400 мм. Відсмоктування газів, що відходять проводився за допомогою нагнітача типу Н-3500-13. Гарячий

агломерат з агломашины надходить на одновалкову зубчасту дробарку для отримання агломерату розміром 0-200 мм з подальшим грохоченням на самобалансному гуркоті ГСТ-61. Відсів агломерату фракції 0-20 подається в бункер гарячого повернення, а фракція +20 - надходить в чашковий охолоджувач. Охолоджений марганцевий агломерат стрічковими конвеєрами 9 і 10 подається на склад агломерату.

Як впливає з наведеної на рис. 4.6 схеми, практично на всіх технологічних стадіях виробництва агломерату передбачалася установка обладнання для пиловловлювання і очищення утворюваних пилогазових утворень. Так, для газів, що відходять на стадії спікання агломерату, застосовувалася двостадійна очищення: на першій стадії батарейний циклон, а на другій - мокрі коагуляційні пиловловлювачі типу КМП-80. Для очищення газів, що відходять з зони охолодження, застосовувався скруббер «Вентурі». Гази, що відходять з двох зон, надходять в витяжну вежу і скидаються в атмосферу.

4.3.1 Поетапна модернізація аглообладнання і вдосконалення технології виробництва марганцевого агломерату

Одним з головних технічних заходів, які надали ефективний вплив на підвищення продуктивності агломашины К4-50, було збільшення площі спікання з 50 м² (за проектом) до 65 м². Проведена заміна нагнітача Н3500-13 на нагнітач Н-6500-11-4, що забезпечило достатню кількість атмосферного повітря просмоктується через шар аглошихти яка спікається. В ході реалізації розробленої програми модернізації агломашины і агломераційного обладнання, вдосконалення процесу агломерації у роботі був виконаний ряд важливих заходів [73,74]. З урахуванням підвищення вимоги поставки феросплавним заводам марганцевих агломератів з якомога меншою кількістю фракції 0-5 мм, проведені розрахункові та дослідних роботи по вибору найбільш ефективного і економічно обгрунтованого типу гуртота для відсіву

дрібних фракцій марганцевого агломерату. Це завдання було успішно вирішене заміною стаціонарного гуркоту на вібраційний самобалансний ГОСТ-61. Для поліпшення змішування і окомкування аглошихти встановлений змішувальний барабан діаметром 2,8 x 8 м (рис. 4.7) [72].

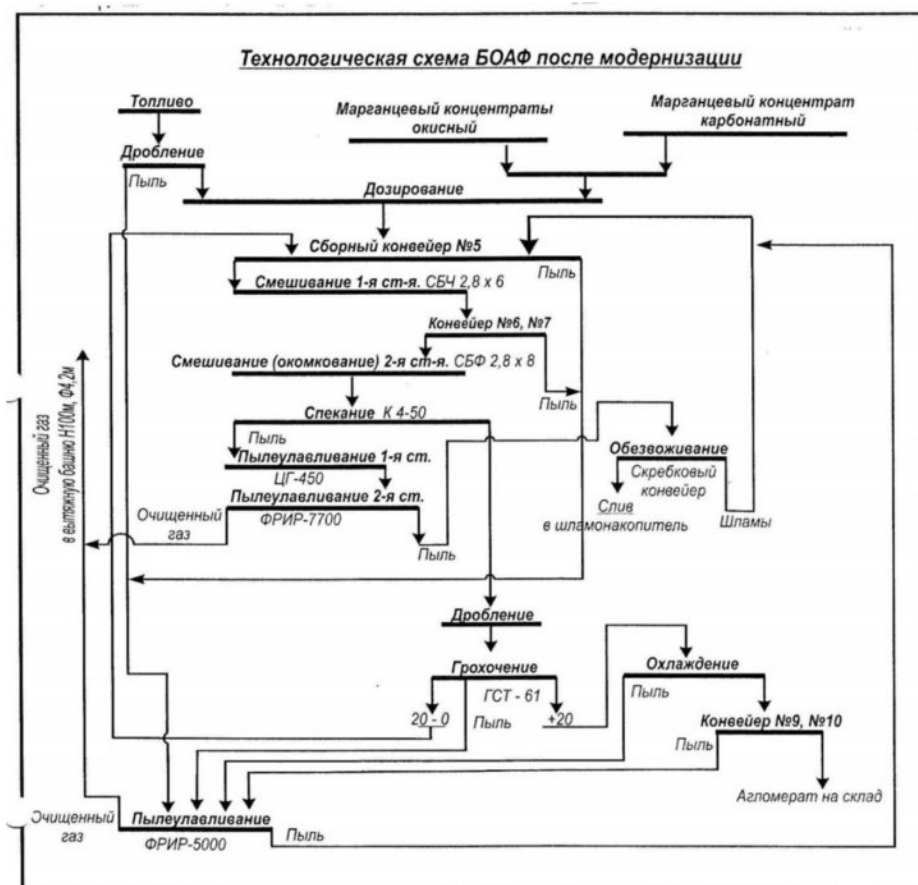


Рисунок 4.7. Сучасна апаратурно-технологічна схема виробництва марганцевого агломерату і система пилогазоочисних установок на БЗАФ

Ключовим заходом в удосконаленні технології спікання агломерату було впровадження розроблених параметрів спікання аглошихти в високому шарі 600-650 мм. Це дозволило знизити питомі витрати палива на 2-3 кг/т агломерату, збільшити вихід придатного агломерату на 12-15%, підвищити питому продуктивність агломашини на 3-4%, а також міцність агломерату з 76% до 79% і, як наслідок, знизити кількість дрібниці (фракція 5-0 мм) в готовому (товарному) агломераті.

Досягненню наведених показників сприяли заходи щодо усунення шкідливих бортових прососів і забезпечення рівномірної сегрегації окомкованої шихти по висоті шару завантаження на аглострічку, що досягнуто установкою хитаючого шихтоукладочного конвеєра і заміни ротора нагнітача з 6500-1-4 з метою підвищення його продуктивності до 6700 м³/хв.

Проведена додаткова модернізація агломашины з установкою розширених спікальних візків ТСУ-2,5, що дозволило збільшити корисну площу спікання агломерату з 50 м² до 65,0 м², підняти робочий вакуум до 10 кПа і роботу агломашины на високому шарі спікаємої аглошихти. Закінчено реконструкцію пилогазоочисних установок зі спорудженням витяжної висотою Н-100 м.

Виконано значний комплекс заходів щодо переведення роботи запального горна агломашины на природний газ, що супроводжувалося зниженням концентрації шкідливих газоподібних речовин у відхідних газах до регламентованих норм.

4.3.2 Розробка і впровадження ефективної природоохоронної системи пилогазоочистки при спіканні і охолодженні агломерату

В період 2013-2015 р.р. на БЗАФ фахівцями АТ «ПГЗК» і інституту ГП «УкрНТЦ «Енергосталь» проведена запланована значна робота по впровадженню більш ефективної системи пилогазоочистки в зоні спікання і зоні охолодження агломерату з використанням рукавних фільтрів ФРІР-7700 і ФРІР-5000 і заміною роботою двох нагнітачів на DHRV-35-1400 / К фірми «Vtnti Oelde» (Німеччина) в зоні спікання ФРІР-7700 і ДН-26х2Ф поставки ЗОА «Рувен» в зоні охолодження ФРІР-5000. Установка нового нагнітача на ФРІР-7700 дозволила замінити систему пилогазоочистки в зоні спікання на більш ефективну з використанням іскрогасника ЦГ-450 і рукавного фільтра ФРІР-7700. Введення в експлуатацію більш потужного нагнітача DHRV-35-

1400 / К дозволило досягати розрядження в колекторі газів, що відходять, до 12-14 кПа.

Впровадження системи пилогазоочистки з поверненням уловленого пилю безпосередньо в шихту, знизило питомі витрати марганцевого концентрату з 1,440 т/т аглоцефа до 1,422 т/т агломерату та зменшено втрати марганцевого концентрату в перерахунку на марганець при виробництві агломерату з 3% до 1,7% [74-76].

Установка нового нагнітача ДН-26х2Ф в зоні охолодження агломерату ФРІР-5000 дозволила піти від існуючої низькоефективної гідромеханічної очистки газу і застосувати висоефективний рукавний фільтр ФРІР-5000 з сухою вивантаженням пилю на пряму в живлену шихту [75].

Порівняльні дані технологічних показників виробництва марганцевого агломерату до і після впровадження нової пилогазоочистки на БЗАФ наведені в таблиці 4.7.

Таблиця 4.7

Порівняльні показники виробництва марганцевого агломерату на БЗАФ до впровадження (2014 г.) і після впровадження (2015 г.) пилогазоочистки при спіканні і охолодженні агломерату

Показники	До впровадження нової ПГОУ 2014 р			Після впровадження ПГОУ 2015 р			Відхилення факту до і після впровадження, +/-
	план	факт.	відх.	план	факт.	відх.	
Виробництво агломерату, тис.тонн	325	287,06	-37,94	242	195,04	-46,96	
Питома витрата концентрату, т/т агломерату	1,482	1,440	-0,042	1,480	1,422	-0,058	-0,018
Втрати марганцю при виробництві агломерату, %	4,00	3,08	-0,92	4,00	1,67	-2,33	-1,41

4.4 Розробка складів аглошихти для отримання марганцевого агломерату з застосуванням в аглошихту різної частки концентрату високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу

4.4.1 Постановка завдання дослідно-промислового освоєння виробництва марганцевого агломерату АМ-2

Освоєння і впровадження у виробництво технології отримання агломерату АМ-2 із залученням в аглошихту різної частки концентрату ВММС шламу супроводжується виконаннями аналітичними та дослідно-промисловими дослідженнями. Отримувані, починаючи з 2011 р, марганцеві концентрати ВММС 2-го сорту двох підвидів мають практично однаковий хімічний склад, але розрізняються за класами крупності, що в значній мірі визначає особливості технології використання їх у виробництві агломерату. Концентрат 2-го сорту класу крупності 10-1 мм може використовуватися нарівні з іншими концентратами гравітаційного магнітного збагачення сирої марганцевої руди в складі аглошихт без застосування будь-яких матеріалів-пластифікаторів. У зв'язку з цим, метою дослідження є розробка складів аглошихти з різною часткою концентрату 2-го сорту кожного підвиду, проведення дослідно-промислового експериментів і освоєння технології виробництва агломерату АМ-2 на модернізованій агломашині К4-50 [74].

З теорії і практики агломераційних процесів відомі підходи до вирішення складних завдань отримання з дрібнофракційних концентратів залізо- або марганцеворудних агломератів необхідної металургійної якості при задовільних техніко-економічних і екологічних показниках виробництва [73,26,78].

Математичні моделі оптимізації продуктивності агломераційних машин засновані на врахуванні взаємопов'язаних факторів: складу аглошихти, швидкості руху візків агломашин, вертикальної швидкості спікання шихти, швидкості фільтрації повітря в шарі агломераційної шихти і ін. [8].

Запропоновано базовий комплекс параметрів аглошихти з урахуванням впливу кількох чинників: загальний газодинамічний опір шару; висота шару; насипна щільність, гранулометричний склад аглошихти (крупність концентратів матеріалу, що спікається, виражена через еквівалентний діаметр огрудкованої шихти) [4]. Проведено роботи по підвищенню якості агломерату на основі технології підготовки твердого палива [79].

Важливими технологічними параметрами процесу агломерації концентратів є: компонентний склад аглошихти, кількість палива дрібних фракцій і некондиційної фракції агломерату менш ніж 5 мм (повернення), вологість аглошихти, температурний режим спікання і ін.

Вибір розрахунковим методом раціонального поєднання наведених параметрів являє собою складне завдання, в зв'язку з чим в роботі проведені дослідно-промислові експерименти впливу частки концентрату ВММС класу крупності 1-0 мм в складі аглосуміші на показники отримання агломерату сорту АМ-2.

4.4.2 Дослідження в промислових умовах отримання марганцевого агломерату з застосуванням в аглошихту різної частки концентрату високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу відпрацьованих шламонакопичувачів

Вирішенню проблемного завдання підвищення корисного вилучення марганцю в товарні концентрати за рахунок зниження втрат марганцю зі шламами збагачення вихідної руди в ретроспективі присвячено безліч теоретичних і експериментальних досліджень. Були розроблені рекомендації по збагаченню шламів, що утворюються як за діючими технологіями, так і з лежалих шламів шламонакопичувачів.

Науково обґрунтованим пошуків вирішення складної проблемної завдання збагачення шламів і використання дрібнозернистих марганцевих

концентратів при отриманні марганцевого агломерату були присвячені теоретичні, лабораторні та дослідно-промислові експериментальні роботи, які проводилися в галузевих науково-дослідних інститутах «Механобрчермет», «Уралмеханобр», на кафедрі збагачення корисних копалин НГУ-Дніпровська політехніка (м.Дніпро), в науково-дослідних лабораторіях АТ ПГЗК і ін. організацій.

Одним з пріоритетних напрямків досліджень в роботах В.І.Кармазіна [80], поряд з удосконаленням базових технологічних схем і процесів збагачення марганцевих окисних і карбонатних руд, були фундаментальні розробки з теорії і технології магнітних процесів довидобутку марганцю з шламів.

Науково-пошукові роботи по збагаченню шламів після 1990 року виконувалися дуже обмежено. І лише з початку 2011 р вперше саме в цій роботі поряд з лабораторними були розпочаті дослідно-промислові масштабні експерименти щодо вилучення марганцю методом високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу відпрацьованих шламосховищ [45,51]. Високоєфективною мокрою магнітною сепарацією шламу отримували концентрат класу зернистості (10-1 мм) і тонкозернистий (клас 1-0 мм) з вмістом 34-35% Mn і 27,4% SiO₂. Концентрат розміром 10-1 мм характеризується як товарна продукція. Концентрат (клас 1-0 мм) підлягає огрудкуванню методом агломерації через велику частку фракції 0,5-0,16 мм і інших, ще більш тонких фракцій. Фракційний склад, вихід фракцій і вміст марганцю в кожній фракції марганцевого концентрату наведені нижче:

клас крупності, мм	+1	-1+ 0,5	- 0,5 + 0,16	- 0,16 +0,071	- 0,071	Σ
вихід фракції,%	1,56	11,38	52,35	33,01	1,7	100
вміст Mn,%	40,18	35,12	34,13	30,62	36,89	33,75

Вологість одержуваного концентрату становила 18-21%, показник впп - 11,4-13,7%.

В період часу 04.07.2013р.-30.07.2013р. на аглофабриці БЗАФ проведені дослідно-промислові експерименти з отримання на агломашин К4-50 агломерату АМ-2 із залученням до складу шихти 15, 20 і 25% тонкозернистого концентрату УМЗ «-1» (клас крупності 1-0мм) ВММС шламу Старосвінаревського шламосховища. Аглосуміш концентратів складалася з 2-го сорту Чкаловської збагачувальної фабрики (ЧЗФ), 1-го сорту карбонатного концентрату Олександрівської збагачувальної фабрики (ОЗФ) і концентрату УМЗ «-1 мм» 2-го сорту. Порівняльні технологічні показники виробництва агломерату з аглошихти з залученням 15, 20 і 25% концентрату 2-го сорту УМЗ «-1 мм» наведені в табл. 4.8.

У другий період 2013-2015р.р. постійно вдосконалювалася діюча технологія спікання агломерату з використанням типової аглошихти. До кінця 2015 року продуктивність агломашини досягла 62,02 т/год, а питома 0,954 т/(м²·год), що в порівнянні з 2013р. (53,01 т/год) на 14,8% вище [77].

Якби зупинилися на 20% -ної частки концентрату УМЗ «-1 мм», при повній товарній реалізації зернистого концентрату 10-1 мм, це призвело б до накопичення нереалізованого концентрату УМЗ «-1» розміром 1-0 мм. В умовах ситуації, що складалась, при подальшому нарощуванні виробництва концентрату методом ВММС шламу пріоритетним завданням було розробка і освоєння технології повного залучення концентрату УМЗ «-1» до складу аглошихти при виробництві марганцевого агломерату АМ-2. Це зумовило необхідність продовження пошуку науково обґрунтованих складів і параметрів агломерації шихти з більшою часткою використання тонкозернистого концентрату УМЗ «-1» в складі шихти.

Таблиця 4.8

Технічні показники отримання агломерату сорти АМ-2 із залученням до складу аглошихти 15, 20 і 25% концентрату 2-го сорту УМЗ «-1 мм»

показники	АМ-2, типова шихта	АМ-2; 15% концентрату УМЗ «-1 мм»	АМ-2; 20% концентрату УМЗ «-1 мм»	АМ-2; 25% концентрату УМЗ «-1 мм»
Вміст Mn в агломераті, %	40,74	39,82	40,06	39,71
Міцність агломерату, %	76,80	75,85	77,0	75,50
Величина впп, %	1,70	2,55	2,0	2,40
Кількість дріб'язку -5 м, %	8,0	8,55	8,3	8,9
Сумарна питома витрата концентратів, т/т	1,436	1,487	1,365	1,458
Питома витрата природного газу, м ³ /т	5,22	5,3	5,06	6,82
Питома витрата коксового дріб'язку, т/т	0,096	0,099	0,095	0,099
Годинна продуктивність, т/год	53,01	54,46	55,91 / 53,84	51,95
Питома продуктивність агломашини т/(м ² ·год)	0,815	0,8378	0,860	0,799
некондиційна фракція до 5мм в аглошихті, %		30,26	30,11	31,91

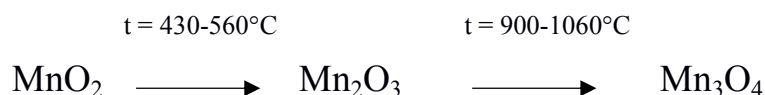
4.4.3 Стисла характеристика термічної дисоціації та відновлення марганцевих оксидних мінералів при спіканні аглошихти

При виробництві марганцевого агломерату рудні мінерали базових концентратів і концентрату ВММС УМЗ «-1 мм» піддаються складним фізико-хімічним і кристалоструктурним перетворенням, найбільш значущими серед яких є дегідратація, термічна дисоціація оксидних і карбонатних різновидів. Ці перетворення відбуваються в певних температурних умовах при окислювально-відновних реакціях за участю твердого вуглецю і продуктів його горіння. Стійкість мінеральних асоціацій марганцевих мінералів в окисних марганцевих рудах досліджена Л.І. Куцеволом і П.А.Єгоровим [81]. Термодинамічні закономірності процесів термічної дисоціації природних рудних зразків марганцевих мінералів вивчені в роботі [82].

Нижче стисло наведені загальні положення про дисоціацію і відновлення марганцевих рудних мінералів. Існуючий в декількох модифікаціях мінерал манганіт ν -MnOOH, β -MnOOH і α -MnOOH дегідратує і дисоціює при порівняно низьких температурах за схемою:



Піролюзит MnO_2 при підвищенні температури дисоціює через стадію утворення Mn_2O_3 до Mn_3O_4 за схемою:



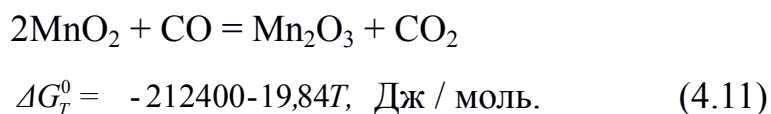
Зведені термодинамічні дані для реакцій дисоціації оксидів марганцю і заліза наведені в табл. 4.9.

Таблиця 4.9

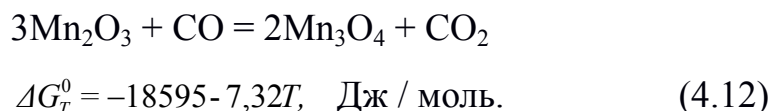
Температурні залежності констант рівноваги і рівноважного тиску кисню при термічній дисоціації оксидів марганцю і заліза [83,85]

Реакція дисоціації. Рівняння залежностей (P_{O_2} , Па)	Літературне джерело	Реакція дисоціації. Рівняння залежностей (P_{O_2} , Па)	Літературне джерело
$\text{MnO}_2 = 1/2\text{Mn}_2\text{O}_3 + 1/4\text{O}_2$ $\lg K = -605/T + 0,0075$ $\lg P_{\text{O}_2} = -2420/T + 8,99$	[84]	-	-
$\text{Mn}_2\text{O}_3 = 2/3\text{Mn}_3\text{O}_4 + 1/6\text{O}_2$ $\lg K = -1974,43/T + 1,60$ $\lg P_{\text{O}_2} = -11846,56/T + 14,3$	[86]	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2/3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/6\text{O}_2$ $\lg K = -4298,4/T + 2,5$ $\lg P_{\text{O}_2} = -25790,8/T + 14,3$	[86]
$\beta\text{-Mn}_3\text{O}_4 = 3\text{MnO} + 1/2\text{O}_2$ $\lg K = -11628/T + 5,81$ $\lg P_{\text{O}_2} = -23257/T + 16,63$	[86]	$\text{Fe}_3\text{O}_4 = 3\text{FeO} + 1/2\text{O}_2$ $\lg K = -16283,2/T + 6,4$ $\lg P_{\text{O}_2} = -32566,4/T + 12,9$	[86]
$\text{MnO} = \text{Mn} + 1/2\text{O}_2$ $\lg K = -20314,8/T + 3,99$ $\lg P_{\text{O}_2} = -40469,5/T + 12,97$	[86]	$\text{FeO} = \text{Fe} + 1/2\text{O}_2$ $\lg K = -13758,9/T + 3,4$ $\lg P_{\text{O}_2} = -27517,58/T + 6,8$	[86]

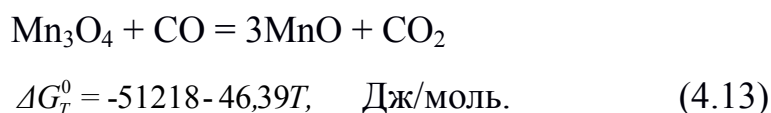
При наявності в продуктах горіння коксу СО піролюзит відновлюється до Mn_2O_3 по реакції:



Відновлення Mn_2O_3 окисом вуглецю до Mn_3O_4 описується реакцією:



Утворення в структурі марганцевого агломерату манганозіта MnO при взаємодії Mn_3O_4 з СО відбувається по реакції:



Реакції відновлення MnO_2 і Mn_2O_3 окисом вуглецю характеризуються відносно високою екзотермічністю процесу. В умовах агломераційного процесу істотний розвиток реакції відновлення Mn_3O_4 до MnO утруднений через низький відновлювальний потенціал газової фази. Утворення агломерату термодинамічно характеризується реакцією відновлення оксидів марганцю за участю твердого вуглецю і продуктами його горіння до СО. Закис марганцю по реакції за участю СО реагує з мінералами порожньої породи (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 і ін.) з утворенням в агломераті складних силікатних структур (бустаміта (Mn , Ca) SiO_2 і ін.)

4.5 Впровадження технології виробництва марганцевого агломерату на БЗАФ із застосуванням в складі аглошихти концентрату ВММС шламу відпрацьованого шламонакопичувача

Відповідно до економічно обґрунтованої концепції виробництва марганцевого агломерату сорту АМ-2 з максимально можливим залученням тонкозернистого концентрату класу крупності 1-0мм до складу аглошихти в

третій період 05.08.2015-09.08.2015 на БЗАФ проведено дослідно-промислове спікання агломерату в кількості 6323 т за розробленою технологією .

Підготовці аглошихти для спікання агломерату передувала технологічна операція отримання за допомогою грейферного крана суміші тонкозернистого концентрату 2-го сорту УМЗ «-1 мм» (900,2 т) з вуглецеволужним реагентом (306, 1 т) в співвідношенні 3: 1. Ця суміш в кількості 0,595 т на 1 т агломерату входила до складу суміші базових концентратів 1-го сорту ЧЗФ (0,347 т/т агломерату) і карбонатного концентрату ОЗФ (0,348 т/т). Вихідні суміші подавалися на збірний конвеєр в певній послідовності. На першому етапі дослідної кампанії спочатку на стрічку конвеєра укладалася суміш концентрату 1-го сорту ЧЗФ з карбонатним концентратом, другим - суміш зернистого концентрату 2-го сорту розміром 1-0 мм з вуглецеволужним реагентом.

На початок спікання агломерату розрахункове навантаження аглошихти на стрічку агломашины склало 21,6 кг/м.п. швидкість руху візків агломашины - 1,4 м/хв, висота шару аглошихти, що спікається - 450-480 мм. При цьому витрата природного газу було значно менше 210 м³/год (звичайна витрата газу - 230-240 м³/год), щоб уникнути оплавлення верхнього шару аглошихти. Протягом шести годин роботи агломашины, яка працювала з проведенням коригуванням поточних параметрів і технічних заходів, процес спікання агломерату проходив нормально. Розрідження в колекторі агломашины встановлювалося в межах 7,5-8,5 кПа, температура в 13-й вакуум-камері утримувалася в інтервалі 140-145°C, а в колекторі - понад 100°C.

У зоні розвантаження агломерату на зламі пирога візуально проглядалася рівномірна зона горіння коксика зі зниженням недопалу аглошихти, що свідчило про вихід повернення до 38%. Якість отриманого агломерату АМ характеризувалося такими показниками: вміст марганцю - 40,8%, міцність - 76,7%, кількість класу -5 мм 5,8%, втрати при прожарюванні (впп) - 1,9%.

Після 15 годин роботи агломашины K4-50 через заповнення накопичувальних бункерів пилу в зоні спікання і в зоні охолодження, були проведені заходи щодо розвантаження пилу і стабілізації роботи агломашины: зменшено погонне навантаження аглострічки по шихті до 20 кг/м.п., знижений шар аглошихти на стрічці агломашины до 450 мм. Після закінчення вивантаження пилу подача аглошихти була поновлена з наступними параметрами: швидкість спікальних візків - 1,6 м/хв, висота шару аглошихти - 450-480 мм, витрата природного газу - 210 м³/год, погонне навантаження по шихті - 20 кг/м.п.

У перші 2 год роботи агломашины після закінчення вивантаження пилу на зламі пирога спостерігалось оплавлення верхнього шару. Товщина спека становила 100-150 мм. Кількість повернення агломерату коливалось в межах 55-60%. Температура газів, що відходять в 13-й камері, коливалася від 102 до 107°C; розрідження зросло до 10-10,0 кПа. Для зниження кількості повернення агломашину призупиняли на «просмоктування» аглошихти протягом 20-30 хв. Після закінчення «просмоктування» температура газів, що надходять в 13-й камері, зросла до 140 °C, розрідження знизилось до 6,7 кПа. Поновили запуск агломашины, і після закінчення наступних 2 год роботи встановили планове погонне навантаження по шихті 21,6 кг/м.п. Висоту шару спікання збільшили до 500-550 мм. При заданих параметрах температура газів, що відходять в 13-й камері, коливалася від 105 до 130°C, розрідження коливалось від 6,7 до 9,0 кПа. У зоні розвантаження аглоленти на зламі пирога в центральній його частині візуально проглядався недопек агломерату. Кількість повернення коливалось від 40 до 45%. В такому режимі машина відпрацювала до наступного вивантаження пилу. Протягом усього експерименту при вивантаженні пилу зони спікання описані вище дії по запуску і стабілізації процесу спікання повторювалися.

При роботі агломашины на базовій шихті процес вивантаження пилу відбувається з періодичністю один раз за 12-14 год безперервної роботи,

вивантаження самих бункерів - не більше 1-1,5 ч з припиненням роботи фабрики. В середньому на добу простої фабрики через вивантаження пилу з бункерів ФРІР-7700 становить 2-3 год.

При проведенні дослідного спікання відзначалося швидке наповнення бункерів пилом, особливо фільтра ФРІР-7700. За даними системи обліку, при дослідному спіканні агломерату заповнення бункерів відбувалося в середньому через 8 годин роботи агломашини. Крім цього, зазначалося «заклинювання» шнеків в бункерах, що, в свою чергу, призводило до повної зупинки фабрики. Простої фабрики через незадовільну роботу системи пилевивантаження збільшилися і склали 6-12 годин на добу. Сумарний простій агломашини з вивантаження пилу і ручної очистки шнекових конвейерів склав 22 години 5 хвилин.

У першу добу дослідно-промислового спікання шихта в шихтовому відділенні, проходячи по вузлах пересипок, практично не накопичувалася, але на третю добу зазначалося інтенсивне обростання і залипання трактів пересипок. Особливо тракт вузла подачі шихти зі збірного конвеєра №5 на змішувальний барабан №1, з конвеєра №7 на барабан-окомкувач №2. Мало місце також зависання вуглецеволужної суміші в бункері дозатора №2, зависання концентрату 2-го сорту 0-1 мм в бункері дозатора №3. Періодичність зупинок - одна-дві по 25-35 хвилин для очищення лотків і бункерів, 4-6 годин стабільної роботи шихтового відділення. Сумарний простій агломашини через залипання і подальше очищення трактів склав 10 годин 45 хвилин. Короткочасні зупинки агломашини супроводжувалися різким зниженням температури в колекторі і повільним виходом на заданий режим роботи агломашини.

При проведенні дослідно-промислового спікання агломерату АМ-2 в кількості 6323,0 т з 05.08.2015 по 13.08.2015 на зазначених режимах були отримані результати, узагальнені в табл. 4.10. При цьому частка повернення

агломерату склала 43,33%, а питома витрата коксового дріб'язку - 0,105 т/т агломерату.

Таблиця 4.10

Зведені дані дослідно-промислового освоєння виробництва марганцевого агломерату АМ-2 із залученням 50% концентрату УМЗ «-1 мм» і вуглецеволужного реагенту в кількості 48 кг/т агломерату

Концентрат	Вміст Mn, %		Частка залученої в шихту, %		Витрата на 1 тону агломерату, т / т	
	План.	Факт.	План.	Факт.	План.	Факт.
Суміш: 1-й сорт ЧЗФ + карбонат ОЗФ	35,98	36,07	46,54	46,91	0,700	0,695
- в т.ч. 1-й сорт ЧЗФ	43,45	43,91	23,27	23,41	0,350	0,347
- в т.ч. карбонат АЗФ	28,5	28,78	23,27	23,50	0,350	0,348
2-й сорт УМЗ «-1 мм»	34,00	33,79	40,09	40,20	0,603	0,595
Суміш: 2-й сорт УМЗ «-1 мм» + ВЛ реагент (співвідношення 3: 1)	29,37	33,21*	13,36	12,89	0,201	0,191
- в т.ч. 2-й сорт УМЗ «-1 мм»	34,00	34,69	9,97	9,62	0,150	0,142
- в т.ч. ВЛ реагент	-	-	3,39	3,27	0,051	0,048
Разом шихта	34,49	34,86	100,0	100,00	1,504	1,480

* 33,21 - показник вмісту марганцю в суміші (концентрат 2-го сорту 0-1 мм + реагент) отримано точковими пробами, взятими з дозатора № 2. Підвищений вміст марганцю в суміші 33,21% при розрахунковому 29,37% свідчить про неефективності усереднення (змішування) реагенту з концентратом із застосуванням грейферного крана.

Таблиця 4.11

Порівняльні планові і фактичні показники виробництва марганцевого агломерату АМ-2 із залученням 50% концентрату 2-го сорту УМЗ «-1 мм» розміром 1-0 мм і вуглецеволужного реагенту

Показники	План	Факт.
Витрата природного газу, м ³	29100,00	28967,00
Питома витрата природного газу, м ³	4,85	4,58
Міцність агломерату, %	74,00	77,04
впп агломерату, %	0,70	1,94
Відсоток дрібниці -5 мм в агломераті, %	19,00	9,78
Чистий час роботи, годин	96,90	104,42
Годинна продуктивність агломашины, т/год	61,92	60,55
Питома продуктивність агломашины, т/(м ² ·год)	0,952	0,93

У табл. 4.11 наведені порівняльні фактичні показники виробництва дослідно-промислового спікання агломерату з плановими, тобто типовими для діючої на БЗАФ технології спікання агломерату АМ-2.

Зниження продуктивності агломашини в ході дослідно-промислового виробництва марганцевого агломерату АМ-2 в період 05.08.2015-13.08.2018 обумовлено наступними обставинами: збільшення надходження повернення агломерату в шихту (при нормальній роботі - 28-30%, при дослідному спіканні - 43,33% до кількості шихти); велика кількість дрібної фракції (пилу з системи ПГОУ) в шихті призводило до зменшення газопроникності підготовленої шихти на ленті агломашини. Внаслідок наведених причин процес спікання проходив нерівномірно, виникала необхідність зупинок агломашини на просмоктування і зниження висоти спікаємого шару.

Разом з тим, в ході проведення спікання агломерату з використанням дослідної шихти і дослідження його якості, отримані достовірні дані про підвищення показника міцності агломерату за результатами випробування в барабані, що склав для дослідного 78,4% проти 76% для агломерату, отриманого за типовою технології. При цьому знизився показник кількості дріб'язку агломерату -5 мм з 17% для типової технології до 15,6% для дослідної технології, або на 8,0%.

У табл. 4.12 узагальнені технологічні показники дослідно-промислового виробництва марганцевого агломерату АМ-2, досягнуті під час проведення дослідно-промислових спікань 05.08.15-13.08.18 дослідної кампанії. В порівнянні з показниками традиційної технології за 7 місяців 2015 року роботи фабрики.

На підставі результатів дослідно-промислових великотоннажних випробувань виробництва марганцевого агломерату сорту АМ-2 із залученням до складу аглошихти тонкозернистого оксидного концентрату 0-1мм, отриманого методом мокрої магнітної сепарації шламу відпрацьованого Старосвінарівського шламосховища, виконаний техніко-економічний аналіз

собівартості марганцевого агломерату сорти АМ-2 в умовах БЗАФ. Встановлено, що собівартість 1т агломерату дослідно-промислового виробництва із залученням до складу аглошихти 50% тонкозернистого концентрату 0-1 мм підвищується на 2,3%, в основному за рахунок більшої питомої витрати коксового дріб'язку, що досягає 14%.

Таблиця 4.12

Показники виробництва марганцевого агломерату АМ-2 в двох дослідних кампаніях із залученням концентрату 2-го сорту 1-0 мм і вуглецеволужного реагенту в порівнянні з показниками традиційної технології, прийнятої на БЗАФ в 2015 р

Показники	Одиниця вимірювання	Технології	
		типова, 2015р.	дослідна, IV кв. 2016р.
Виробництво агломерату АМ-2	т	273900	51403
Вміст марганцю	%	40,7	39,9
Вміст фосфору	%	0,257	0,243
Міцність агломерату	%	77,1	78,4
Кількість дріб'язку « – 5 мм»	%	17,1	15,6
Втрата маси при прокалюванні агломерату	%	1,4	1,9
Питомі витрати концентратів	т/т	1,452	1,453
Дольова участь концентрату 1-го сорту ЧЗФ	%		16,98
Дольова участь концентрату 2-го сорту ЧЗФ	%	61,07	22,06
Дольова участь карбонатного концентрату	%	25,09	30,41
Дольова участь концентрату 2-го сорту ЦПШ	%	8,2	30,54
Питома витрата реагенту РТГ	т/т агл.		0,024
Питома витрата коксового дріб'язку	т/т агл.	0,092	0,099
Питома витрата вугілля АШ	т/т агл.		0,008
Висота спікаємого шару аглошихти	мм	550 – 600	500 – 550
Виробнича потужність агломашины	т агл./год	65	60,55

Разом з тим слід особливо відзначити, що результати проведених дослідно-промислових випробувань з відпрацюванням параметрів технології спікання підтверджують можливість залучення непридатного для безпосереднього використання техногенної марганецьвмісної сировини в

складі аглошихти при спіканні марганцевого агломерату АМ-2 для виплавки марганцевих феросплавів.

Впродовж 2013–2016р.р. у роботі виконано комплекс розрахункових, проектних досліджень щодо удосконалення на БЗАФ системи очистки пилогазових викидів агломераційного виробництва. Виконано оснащення фільтрів ФРИР-7700 конструкції ТОВ НВП «Дніпроенергосталь» більш потужними нагнітачами DHRV-35-1400K німецької фірми Venti Oelde і застосування іскрогасника ЦГ-450, що дозволило суттєво підвищити ефективність системи пилогазоочистки у зоні спікання агломерату. На стадії охолодження агломерату у якості пилогазового обладнання споруджено фільтр ФРИР-5000 конструкції ТОВ НВП «Дніпроенергосталь» з нагнітачем ДН-26х2Ф продуктивністю 380 тис. м³/год. Виконано порівняння екологічних вимог щодо приземних гранично допустимих концентрацій (ПДК) шкідливих речовин у населених пунктах України і країн ЄС. Обґрунтовано, що українські норми допустимого вмісту CO, SO₂ і NO_x у викидах більш суворі, ніж у європейських країнах.

Вперше виконано математичне моделювання процесу розповсюдження пилогазових викидів при виробництві марганцевого агломерату з використанням у складі аглошихти концентрату ВММС шламу. Математичне моделювання виконано з застосуванням моделі Гаусса розсіювання пилогазових викидів, відповідно до якої концентрація шкідливих речовин у зоні впливу БЗАФ описується приведеним у роботі математичним рівнянням. Розраховані по моделі зміни приземної концентрації MnO₂ при викидах пилогазових речовин із витяжної реконструйованої башні висотою 100 м (діаметр 4,2 м) приведені на рис. 4.8.

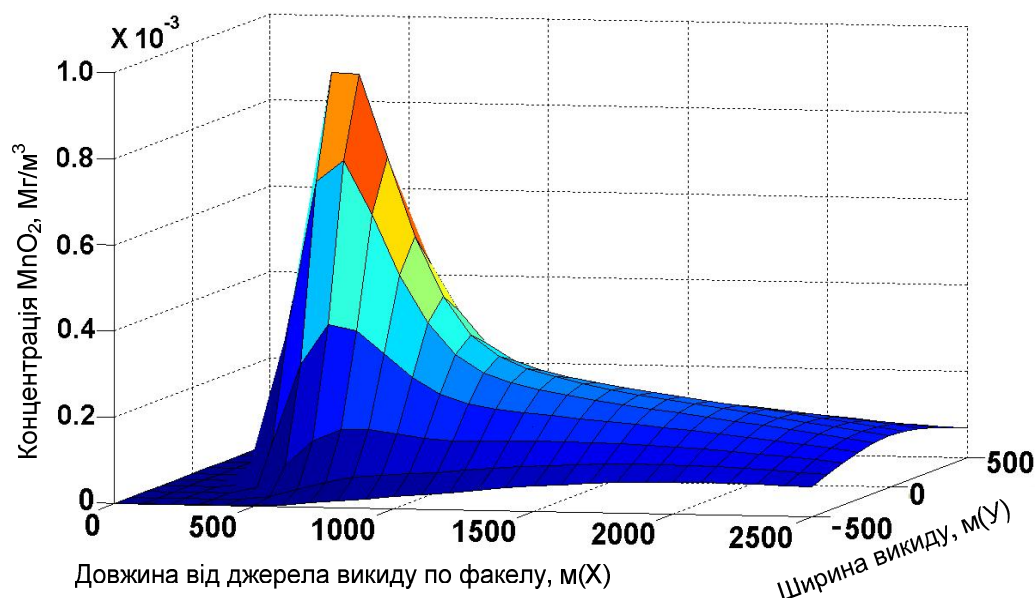


Рисунок 4.8 Динаміка зміни концентрації сполук марганцю після впровадження фільтрів ФРИР-7700 і ФРИР-5000 (в перерахунку на MnO_2) при викидах із витяжної башні при наступних початкових умовах: (Q 0,29 г/с, ω_0 13,35 м/с, u (приземна швидкість вітру) = 2 м/с, T_s (температура газів, які викидаються у атмосферу) 80°C; T_a (температура навколишнього середовища) 20°C, день, ясна погода)

Результати розрахунків, узагальнених у роботі, добре узгоджуються з даними постів спостереження, які розташовані на відстані 500–3000 м від джерела викидів. Так, наприклад, максимальна приземна концентрація оксиду марганцю на відстані 500 м від джерела пилогазових викидів складає $0,0085 \text{ mg/m}^3$ (згідно ПДК допускається $0,85 \text{ mg/m}^3$), а на відстані 2,5 км концентрація сполук марганцю зменшується до $0,0001 \text{ mg/m}^3$ (0,1 ПДК).

Таким чином, розроблені і впроваджені у виробництво екологічні заходи при модернізації пилогазоочистного обладнання природоохоронного призначення забезпечують виробництво марганцевого агломерату відповідно до діючих норм гранично допустимих концентрацій і подальший стабільний розвиток БЗАФ.

4.5.1 Впровадження технології виробництва в умовах агломераційного цеху АТ НЗФ агломерату АМНВ-2 із застосуванням концентрату ВММС шламу і ВЛР і технології виплавки марганцевого фосфористого переробного шлаку із застосуванням агломерату АМНВ-2

Проведення дослідно-промислового огрудкування тонкозернистого марганцевого агломерату ВММС класу крупності 1-0 мм в умовах аглоцеха було обумовлено поставками цього концентрату на АТ НЗФ для його застосування, поряд зі звичайними марганцевими концентратами, при виробництві агломерату АМНВ-2 для виплавки переробного малофосфористого шлаку і феросилікомарганцю в феросплавних печах. Спочатку дослідно-промислове освоєння використання концентратів ВММС було проведено на аглофабриці БЗАФ. Однак, з ряду причин, виробництво марганцевого агломерату на аглофабриці БЗАФ було призупинено при продовженні нарощування отримання концентратів ВММС з влежаного шламу відпрацьованого шламонакопичувача.

Як визначено вище, концентрат ВММС шламу класу крупності 10-1 мм може реалізуватися як товарна продукція. Умови використання концентрату класу крупності 1-0мм ускладнювалися тим, що на 1т концентрату зернистості 10-1мм виходить 4-5т концентрату зернистості 1-0мм. При цьому, відповідно до розробленої програми, кількість залученого в високоінтенсивне мокре магнітне збагачення шламу відпрацьованого шламонакопичувача щорічно підвищувалась, що впливає з наведених нижче даних:

Роки	2012	2013	2014	2015	2016
Всього залучено шламу для ВММС, тис. т	440,3	716,0	968,8	727,2	1085,4

Завдання залучення концентрату ВММС класу крупності 1-0мм в великотоннажне виробництво марганцевого агломерату (навіть без урахування тимчасової зупинки виробництва агломерату на БЗАФ)

придбало пріоритетну актуальність. Ця задача могла бути успішно вирішена при залученні концентрату ВММС в великомасштабне виробництво марганцевого агломерату в умовах аглоцеха АТ НЗФ, а це потребувало проведення наукових досліджень і розробки технології отримання агломерату АМНВ-2 із застосуванням в складі аглошихти концентрату ВММС класу крупності 1-0 мм.

Дослідно-промислове вивчення впливу частки концентрату ВММС класу крупності 1-0 мм в складі аглошихти на продуктивність агломашини і механічну міцність агломерату АМНВ-2. На першому етапі промислових досліджень і відпрацювання технології виробництва агломерату АМНВ-2 (без використання матеріалу інтенсифікації процесу гранулювання концентрату ВММС на стадії підготовки цього концентрату) використовували в складі аглосуміші концентрат ВММС класу крупності 1-0 мм наступного хімічного складу (за даними ЦЗЛ АТ НЗФ), мас. %: 33,3-Mn, 26,2-SiO₂, 2,2-CaO, вологість 22,1%. Концентрат ВММС характеризувався дрібнофракційним складом:

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.

При проведенні першої серії дослідно-промислового спікання агломерату АМНВ-2 були використані у складі аглошихти концентрат ВММС зі зміною вмісту концентрату до 20%. Проведені промислові дослідження показали, що введення до складу аглошихти концентрату ВММС до 20% призводить до великих простоїв, пов'язаних зі зниженням продуктивності агломашини і міцності готового агломерату.

При цьому забезпечення необхідних величин відповідних параметрів агломераційного процесу в загальному вигляді описується рівнянням [87,88]:

$$\Delta p = h\rho w (k_1 u + k_2 w), \quad (4.13)$$

де: Δp - втрата тиску газу, h - висота шару аглошихти, ρ - щільність газу, w - швидкість фільтрації газу, μ - кінематична в'язкість газу, k_1 і k_2 - коефіцієнти газодинамічного опору.

На підставі проведених промислових експериментів в умовах АТ НЗФ першої серії зроблений висновок, що гранулометричний склад дрібнофракційного марганцевого концентрату обмежує можливість його ефективного використання без попередньої оптимізації агломераційного процесу. Наступні поетапні промислові дослідження (друга серія дослідів) 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.

При цьому були відкориговані речовий склад аглошихти, витрата аглопалива і повернення агломерату. Часткова (20%) заміна окисної руди карбонатною рудою дозволила збільшити зернистість подаваної шихти. Наважка аглопалива становила 6,5%. Спінання здійснювалось при висоті шару шихти 340-350мм, швидкості спікальних візків 1,8м/хв, температурі запалювання 1000°C. Вода на зрошення суміші подавалася в барабан-окомковувач. Спінання аглошихти при уточнених параметрах характеризувалось підвищенням температури в колекторі напівчистого газу до 110-130°C. Розрідження в колекторі напівчистого газу зменшилася до 650-800 кг/м², що вказувало на поліпшення теплового і газового режиму спікання агломерату. Продуктивність агломашин становила 48-60 т/год, накопичення повернення агломерату не відбувалося. У розвантажувальній частині агломашини пиріг агломерату набув вигляду з вираженою зоною горіння на колосникових решітках. Шихта, що не була спечена, відсутня. Характер дроблення пирога вказував на задовільну міцність отриманого в промислових дослідах агломерату.

На наступному етапі дослідження (третя серія дослідів) проводилося спікання аглошихт з вмістом дрібнофракційних концентрату 5-20%, наважки інших марганецьвмісних матеріалів розраховувалися виходячи з отримання в марганцевому агломераті регламентованого стандартom вмісту марганцю. Спікання здійснювалось при висоті шару аглошихти 340-350 мм, швидкості 1,6-2,4 м/хв, температурі запалювання 1000-1200°C. Вміст вуглецю в аглошихті становив 6-6,3%. Спечений пиріг агломерату мав вигляд з вираженою зоною горіння перед решітками заввишки до 1/5 пирога, спостерігалася відсутність вогнищ горіння на зламі пирога агломерату. Продуктивність агломашин складала 66 т/год, вихід повернення знаходився в межах 30-35%, міцність агломерату - 76-76,5%. Зміна технологічних параметрів процесу агломерації в залежності від частки дрібнофракційного концентрату в складі аглошихти в період дослідно-промислового освоєння технології виробництва марганцевого агломерату АМНВ-2 показана на рис. 4.9.

Як впливає з даних рис. 4.9, при випробуваних режимах спікання аглошихти нормовані показники міцності агломерату та продуктивності агломашини без використання вуглецеволужного реагенту можуть бути досягнуті при ~15% концентрату ВММС.

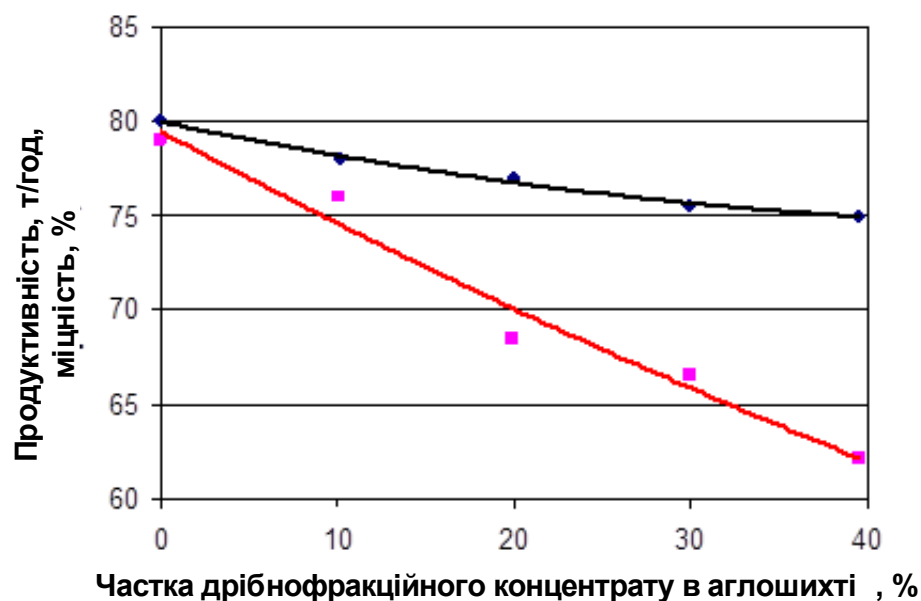


Рисунок 4.9 Залежність продуктивності агломашины АКМ-5-105 і міцності агломерату від частки концентрату ВММС крупності 1-0мм а вглошихті (3 серія дослідів): *- міцність агломерату,%; ◆ - продуктивність агломашины, т/год

4.5.3 Одержання марганцевого агломерату АМНВ-2 з використанням частки концентрату ВММС, попередньо огрудкованого

Процес огрудкування (гранулювання) зволжених матеріалів (концентратів, аглосумішей) і особливо з великою кількістю дрібнозернистих концентратів ВММС виробництва БЗАФ, визначається великою кількістю чинників, що залежать як від властивостей огрудкованих концентратів, так і технологічних параметрів. За даними А.Ф.Карповіча і В.М.Вітюгіна [89] найбільш важливим чинником при огрудкуванні зволжених фракцій матеріалів є статична і динамічна міцність структури сирих гранул. Незалежно від механізму зв'язку в огрудкованих гранулах міцність їх можна оцінити по аналітичному рівняння Н.Rumpf [90]

$$\sigma = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\varepsilon}{\pi d^2} \frac{3,1}{\pi d^2} H, \quad (4.14)$$

де σ - міцність структури гранул, кг/см²; ε - пористість гранул в частках одиниці; d - діаметр зерен матеріалу, см; H - сила зв'язку зерен в контактi, кг.

На величину міцності гранул найбільший вплив має пористість. Зменшення пористості від 0,4 до 0,3 в частках одиниці міцність гранул зростає на 55%. Ступінь ущільнення гранул може бути значно збільшена при введенні в гранулюємий матеріал пластифікатора, що сприяє утворенню коагуляційної структури, яка характеризується високим ступенем деформування під дією механічних сил [89].

А.А.Балес і А.А.Саликін [91], відзначаючи недоліки рівняння Н.Rumpf, запропонували формулу

$$P_{сж} = K_1 \cdot \sigma^2 + A, \quad (4.15)$$

де A - постійна величина, що враховує роль сил механічного зчеплення частинок; K_1 - коефіцієнт, що враховує параметри огрудкування і міцності; σ -поверхневий натяг. Статистичні багатофакторні залежності найчастіше отримують, використовуючи метод повного факторного експерименту (ПФЕ). В цьому аспекті представляє інтерес аналіз результатів роботи Д.І.Шанідзе [92], в якій методом ПФЕ отримано рівняння регресії для міцності гранул (обкотишів) на розчавлювання $P_{розч.}$ від основних керуючих впливів

$$P_{розч.} = 1,442 + 0,0034x_1 - 0,0037x_2 - 0,021x_{12} - 0,023x_{22} - 0,0239x_{y2} + 0,007x_1x_3, \quad (4.16)$$

де x_1 - вологість шихти,%; x_2 - навантаження на гранулятор, т/год; x_3 - вміст бентоніту в шихті,%. Недоліком рівняння регресії є обмежений інтервал змінюваних факторів, оскільки не допускається далека екстраполяція за вивчені інтервали, з огляду на те, що при цьому можуть виходити абсурдні результати [93].

В умовах аглоцеху АТ НЗФ з використанням огрудкованого в складі аглосуміші концентрату ВММС виробництва БЗАФ, була розроблена технологія спікання марганцевого агломерату АМНВ-2М в для виплавки малофосфористого марганцевого переробного шлаку [71, 77].

Огрудкування марганцевих концентратів в промислових умовах проводилося після змішування їх з реагентом вуглецеволужним в співвідношенні 5,5: 1 (за масою) на складі агломераційного цеху НЗФ з подальшим формуванням гранул діаметром 1-4 мм в барабані-окомковувачі СБФА-2,8х8 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 марганцевмісних 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°C. Вміст вуглецю в аглошихті становив 6-6,3%. Змінення газодинамічних параметрів спікання аглошихти - розрідження і температура перед екстаустером в залежності від частки в аглошихту огрудкованого концентрату ВММС, показує що підвищення частки огрудкованого концентрату знижує температуру газів перед екстаустером, але відповідно, збільшує розрідження. Такий стан може бути пов'язаний з дисоціацією компонентів шихти та збільшенням порозності. Спечений пиріг агломерату мав вигляд з вираженою зоною горіння перед решітками заввишки до 1/5 пирога і відсутністю вогнищ горіння на його зламі. Результати дослідження впливу частки огрудкованого концентрату ВММС в складі аглошихти на продуктивність агломашин АКМ-5-105 і міцність марганцевого агломерату наведені на рис. 4.10. З даних рис. 4.10 випливає, що при частці

огрудкованого концентрату ВММС, виробленого на БЗАФ, в кількості 50-60%, продуктивність агломашини становить 66 т/год, а міцність агломерату 76,0-76,5%, що відповідає показникам діючої технології виробництва марганцевого агломерату без застосування марганцевого концентрату ВММС класу крупності 1-0 мм.

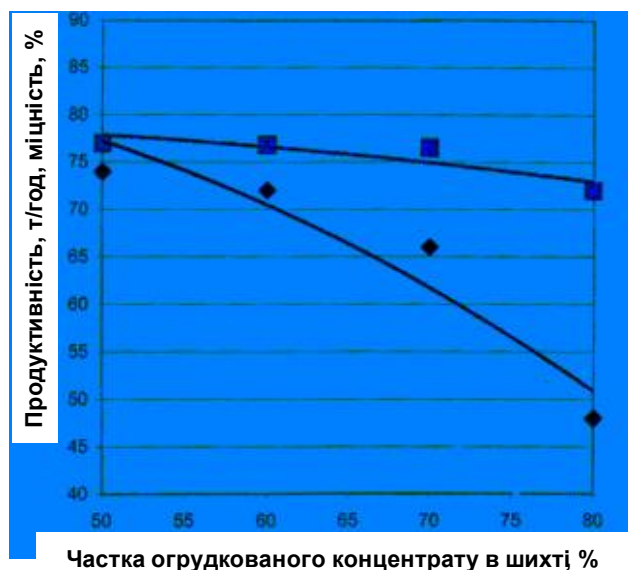


Рис. 4.10. Залежність зміни продуктивності агломашини АКМ-5-105 і міцності марганцевого агломерату від частки огрудкованого концентрату в аглошихті

■ - продуктивність, т/год; ◆ - міцність агломерату, %

4.5.4 Промислове освоєння технології виплавки марганцевого малофосфористого шлаку (МФШ) в печі РКЗ-23 з використанням в шихті агломерату АМНВ-2, отриманого в аглоцеху НЗФ із застосуванням концентрату ВММС БЗАФ

Найважливішими показниками якості марганцевих руд Нікопольського марганцеворудного басейну є вміст марганцю і питомий вміст в них фосфору $\eta_P = (\%P)/(\%Mn)$, що визначають можливість виробництва марганцевих феросплавів з регламентованим вмістом фосфору [26, 49]. Наведений нижче

рис. 4.11 показує, що в нікопольських марганцевих концентратах питомий вміст фосфору ($\%P/\%Mn$) (фосфорний модуль) $\eta_P = 0,004 \dots 0,008$ (лінії 1 і 2, заштриховані області), що характеризує їх як низькоякісні, та з їх використанням можна отримувати тільки високофосфористий феросилікомарганець марки $MnC17PO6$ і феромарганець марки $FMn78PO7$. Ця обставина змушує до пошуку високоякісних марганцевих руд, що характеризуються, поряд з високим вмістом марганцю, низьким фосфорним модулем. Імпортні марганцеві руди (лінії 3-8) мають відносно низькі значення η_P : 0,0017 ... 0,00195 (Австралія); 0,0008 (ПАР); 0,0018 (Бразилія); 0,00196 (Габон). Це дозволяє отримувати низькофосфористий феросилікомарганець марки $MnC17P30$, $MnC17P20$, $MnC17P15$ без підшихтовки низькофосфористої марганцевої сировини.

Проектом будівництва НЗФ передбачалося частину оксидних марганцевих концентратів піддавати електрометалургійній дефосфорації з отриманням передільного марганцевого малофосфористого шлаку. При цьому супутньо утворюється високофосфористий залізомарганцевий сплав (лігатура) з 2-3% P.

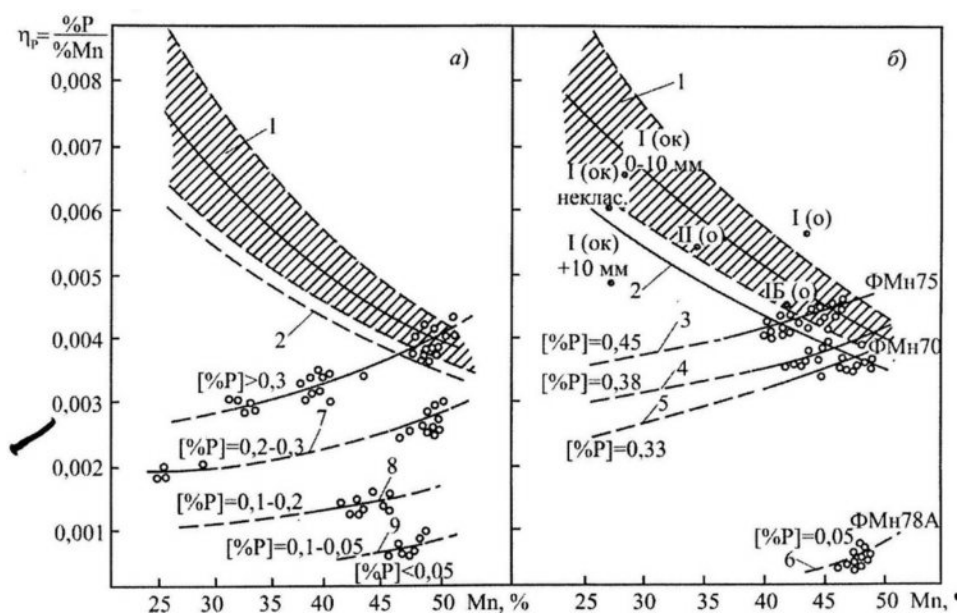


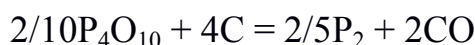
Рис. 4.11. Залежність зміни питомого вмісту фосфору в марганцевих концентратах η_P з підвищенням в них марганцю, а також допустимий питомий вміст фосфору ($\% P/\% Mn$) в концентратах для отримання

феросилікомарганцю (а) і феромарганцю (б) з заданим вмістом фосфору: 1, 2 - відношення (% P/%Mn) в марганцевих концентратах Нікопольського і Чиаатурського родовищ відповідно; 3, 4, 5, 6 - лінії, що обмежують області допустимого питомого вмісту фосфору в марганцевих концентратах в залежності від вмісту фосфору [% P] в феромарганцю різних марок

Термодинамічні передумови процесу електрометалургійної дефосфорації марганцевого агломерату АМНВ-2М при отриманні МФШ. В процесі електрометалургійної дефосфорації марганцевого концентрату при підвищенні температури, відповідно до теорії хімічної спорідненості елементів до кисню, спочатку відновлюється залізо з його оксиду за реакцією



з практично поєднаним відновленням фосфору по реакції

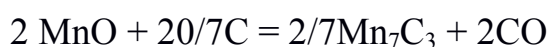


$$\Delta G_T^0 = 416\,300 - 351,5T, \text{ Дж / моль.} \quad (4.17)$$

Відновлений фосфор розчиняється у відновленому залізі по реакції

$$1/2\text{P}_2 = [\text{P}]_{\text{Fe}}, \quad \Delta G_T^0 = -214000 + 35,2 T, \text{ Дж/моль,} \quad (4.18)$$

що значно покращує термодинамічні умови процесу дефосфорації. З підвищенням температури в феросплавній печі створюються умови для відновлення марганцю вуглецем з марганецьсілікатного розплаву концентрату. Цей процес з низкою припущень може бути описаний реакцією



$$\Delta G_T^0 = 561936 - 263,14T, \text{ Дж/моль.} \quad (4.19)$$

В реальних умовах процес дефосфорації складається з реакцій, які йдуть послідовно і паралельно, дослідженням яких присвячені багато робіт вітчизняних і зарубіжних авторів [71,77]. В останні роки найбільш значимим внеском у вивчення термодинамічних властивостей індивідуальних фосфідів заліза, марганцю і реакцій їх утворення являють комплексні фізико-хімічні і експериментальні дослідження А.І.Зайцева [94].

А.І.Зайцев і ін. [94] досліджували термодинамічні властивості існуючих в системі Fe - P фосфідів Fe_3P і Fe_2P в температурному інтервалі 1243-1549 К еффузійним методом Кнудсена з мас-спектральним аналізом продуктів випаровування фосфідів і заліза. Поряд з фосфідами Fe_3P і Fe_2P досліджені також сплави системи Fe - P вмісту 24, 27 і 30 ат. % P, що належать суміжним областям двофазної рівноваги. Для розрахунку термодинамічних функцій утворення фосфідів заліза використовували величини парціальних тисків насиченої пари заліза і фосфора (P_2). Отримані залежності зміни енергії Гіббса утворення фосфідів Fe_2P і Fe_3P з даних реакцій взаємодії заліза з газоподібним фосфором структури P_2 , мають такі вигляди:

$$\Delta G_T^0 (\text{Fe}_2\text{P}) = -231728 + 79,95 \cdot T, \text{ Дж/моль}, \quad (4.20)$$

$$\Delta G_T^0 (\text{Fe}_3\text{P}) = -239076 + 80,44 \cdot T, \text{ Дж/моль}. \quad (4.21)$$

На підставі встановлених термодинамічних функцій фосфідів при високих температурах розраховані значення ентальпії ΔH_{298}^0 , Зміни ентропії ΔS_{298}^0 для стандартних умов, а також абсолютної ентропії фосфідів S_{298}^0 наведені нижче.

Термодинамічна характеристика	ΔH_{298}^0 кДж / моль	ΔS_{298}^0 Дж / (моль·К)	S_{298}^0 Дж / (моль·К)
фосфід Fe_2P	-138,6	8,9	86,3
фосфід Fe_3P	-140,4	12,3	117,0

Із застосуванням зазначеного вище дифузійного методу Кнудсена [66] експериментально визначили термодинамічні властивості розплавів системи залізо-фосфор в діапазоні складів 0-32% ат. P в температурному інтервалі 1349-1811 К. Над усіма дослідженими складами сплавів одночасно виміряли парціальні тиску заліза і фосфору в двухатомному вигляді P_2 (газ), а також парціальний тиск одноатомного газу фосфору ($\text{P}_{\text{газ}}$).

На підставі обчислених за експериментальними даними величин активностей компонентів (заліза, фосфору) були розраховані парціальні термодинамічні функції компонентів і інтегральні термодинамічні параметри

утворення розчинів в системі залізо - фосфор. У припущенні утворення комплексів в розплаві з використанням теорії асоційованих розчинів визначені термодинамічні параметри реакцій утворення асоціативних комплексів виду FeP , Fe_2P і Fe_3P , що наведені нижче:

Асоціативні комплекси	Fe_3P	Fe_2P	FeP
Вміст фосфору, % мас.	15,57	23,30	35,62
ΔH , Дж/моль	207386	145994	81025
ΔS , Дж/(моль·К)	58,5	15,6	1,4

З наведених даних випливає, що найбільш термодинамічно стійким є фосфід Fe_3P з найменшим вмістом фосфору 15,57%.

Термодинаміка реакцій утворення фосфідів марганцю.
В.Я.Дашевський і ін. [95] методом високотемпературної мас-спектроскопії визначили змінення енергії Гіббса реакцій утворення фосфідів марганцю Mn_3P і Mn_2P :

$$\Delta G_T^0 (\text{Mn}_3\text{P}) = -355676,2 + 193,2 \cdot T, \text{ Дж / моль}, \quad (4.22)$$

$$\Delta G_T^0 (\text{Mn}_2\text{P}) = -3323436 + 157,9 \cdot T, \text{ Дж / моль}. \quad (4.23)$$

Більш висока термодинамічна міцність фосфідів марганцю впливає з наведених нижче рівнянь реакцій утворення однотипних фосфідів заліза [94]:

$$\Delta G_T^0 (\text{Fe}_3\text{P}) = -2390762 + 80,44 \cdot T, \text{ Дж / моль}, \quad (4.24)$$

$$\Delta G_T^0 (\text{Fe}_2\text{P}) = -231728 + 79,95 \cdot T, \text{ Дж / моль}. \quad (4.25)$$

З наведених даних досліджень термодинамічних характеристик фосфідів заліза і марганцю слідує, що в системах Mn-P і Fe-P утворюються фосфідні фази, що мають високу термодинамічну стійкість, а активність фосфору в рідкому марганці має більш низьке значення. Тому часткове відновлення оксидів марганцю з агломераційної шихти на виплавку МФШ підвищує термодинамічну ймовірність отримання МФШ з низьким вмістом фосфору.

Термокінетичні умови осадження фосфористих залізомарганцевих корольків в шлаку. Результати проведеного матеріального балансу в попередні періоди виробництва МФШ в печі РКЗ-23 НЗФ показали, що ступінь дефосфорації агломерату становила 81,4% при переході марганцю в супутній сплав, унесення складало 10,4%. Кількість корольків супутного сплаву (1,8-2,4%Р) в МФШ знаходилося в межах 0,3-0,98 [42, 53]. При цьому частка фосфору, внесеного з корольками МФШ, змінювалася від 31 до 62% від загальної кількості фосфору в МФШ. У зв'язку з цим в наступні роки увагу дослідників було зосереджено на дослідженні кінетики осадження корольків фосфористого сплаву - як в умовах ванни печі при виплавці МФШ, так і в шлакових чашах після випуску шлаку і супутного сплаву з печі через одну льотку.

Актуальність завдання відновлення виробництва МФШ. У першому десятилітті поточного століття рішення задачі підвищення конкурентоспроможності вироблених на НЗФ великотоннажних марганцевих феросплавів зі зниженим вмістом фосфору отримало новий напрямок. Марганцевий малофосфористий шлак був замінений імпоротною високоякісною низькофосфористою рудою (концентратами), що створило умови забезпечення виробництва марганцевих феросплавів не тільки з програмованим вмістом фосфору, а й з меншою питомою витратою електричної енергії.

Починаючи з 2014-15 р.р. ситуація з поставками імпоротної руди з низьким вмістом фосфору і задовольняючими ТЕП і вартості виробництва марганцевих феросплавів істотно змінилася, що спричинило зниження поставок імпоротної марганцевої руди. Для збереження конкурентоспроможності і подальшого розвитку виробництва феросилікомарганцю та високовуглецевого феромарганцю на НЗФ було відновлено виробництво МФШ з істотним нарощуванням його виплавки в 2016 році в порівнянні з 2015 роком (табл. 4.19). За даними НЗФ,

виробництво феросплавів і МФШ в першому півріччі 2017 року перевищило їх виплавку в 2016 році.

Таблиця 4.19

Динаміка підвищення виробництва марганцевих феросплавів і МФШ в 2016р. в порівнянні з 2015р. на АТ НЗФ

Найменування металургійної продукції	2015 р	2016 р	Приріст виробництва, %
Всього феросплавів, т	602851	749868	24
в тому числі:			
феросилікомарганець МнС17	580370	72064	21
феромарганець ФМн78	22481	47227	110
Малофосфористий марганцевий шлак, т	32857	93644	185
Марганцева лігатура супутна, т	-	8027	89

Дослідно-промислові дослідження по виплавці МФШ [96]. Позитивне рішення задачі підвищення конкурентоспроможності феросилікомарганцю і феромарганцю як на постачання феросплавів з пониженим вмістом фосфору, так і поліпшення ТЕП, в певній мірі було досягнуто залученням у виробництво МФШ марганцевого агломерату, виробленого цехом агломерації НЗФ з використанням в складі аглошихти істотної частки марганцевого концентрату ВММС БЗАФ. Однією із значущих передумов вирішення актуального техніко-економічного завдання було відпрацювання технологічних параметрів виплавки МФШ з використанням в складі шихти агломерату АМНВ-2. Нижче наведені основні положення технології та результати дослідної виплавки МФШ з застосуванням при спіканні агломерату окомкованої аглошихти, що складається з марганцевих концентратів та вуглецьлужного реагенту.

Марганцевий малофосфористий шлак (МФШ) виплавляли в печі №11 цеху виробництва феросплавів (ЦПФ). Піч кругла, закрита, трьохелектродна, обладнана трьома однофазними трансформаторами, сумарною номінальною

потужністю 23 МВ.А, діаметр електродів 1200 мм, діаметр плавильного простору ~ 9700 мм, глибина ванни ~ 3600 мм.

Для виплавки МФШ використовувався агломерат АМНВ-2М наведеного нижче якості:

Mn	SiO ₂	CaO	MgO	Fe	P	$\frac{\% \text{CaO} + \% \text{MgO}}{\% \text{SiO}_2}$	Міцність, %	фракція -5 мм, %
39,9	27,3	8,3	2,4	2,2	0,18	0,39	77,5	3,2

Як вуглецевий відновник використовувався металургійний коксик. Наважка коксу в шихті визначалась, виходячи з розрахунку забезпечення умов повного відновлення оксидів фосфору, заліза і 10-15% оксидів марганцю, що містяться в марганцевій сировині. При цьому отримували супутній сплав, МФШ і марганцеву лігатуру з 1,2-1,7% Р.

Малофосфористий переробний шлак виплавляли безперервним процесом з періодичним випуском продуктів плавки (МФШ і марганцевої лігатури) [96]. Електричний режим процесу характеризувався такими даними: потужність - 12-14 МВт, робочі ступені напруги пічних трансформаторів - 3-5, струм 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.год. Процес виплавки МФШ характеризувався стабільним електричним і газовим режимами.

Шлак випускався в шлакову чашу, супутня марганцева лігатура - в сталевий ківш. МФШ і лігатура розливалася на розливних машинах ІЗТМ-7201І. Хімічний склад переробного МФШ в період проведення промислових дослідів змінювався в наступних межах (% мас.):

Mn	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe	P	(%P)/(%Mn)
38-41	32-34	6-8	2-3,5	2,5-3,5	0,4-1,0	0,012-0,050	(3÷12) 10-4

Лігатура мала хімічний склад (% мас.): 48-66 Mn, 25-45 Fe, 5,2-5,7 C, 0,1-0,8 Si і 1,2-1,9 P.

При проведенні дослідження визначали вплив відношення C/Mn в шихті, тривалості витримки розплаву МФШ в чаші та інших технологічних факторів на якість переробного марганцевого малофосфористого шлаку. У початковий період досліджень відношення C/Mn в шихті підтримували в межах 0,14-0,16, при цьому вміст марганцю в шлаку становив 37-38,5%, а вихід лігатури - 135-140 кг/б.т. МФШ. Зменшенням відношення C/Mn в шихті до 0,10-0,12 досягнуто підвищення вмісту марганцю в МФШ до 39,5-41,5%. При цьому кількість 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%. Аналогічні результати були отримані при дослідженнях виплавки МФШ періодичним процесом в умовах цеху №3 Запорізького заводу феросплавів – рис 4.12

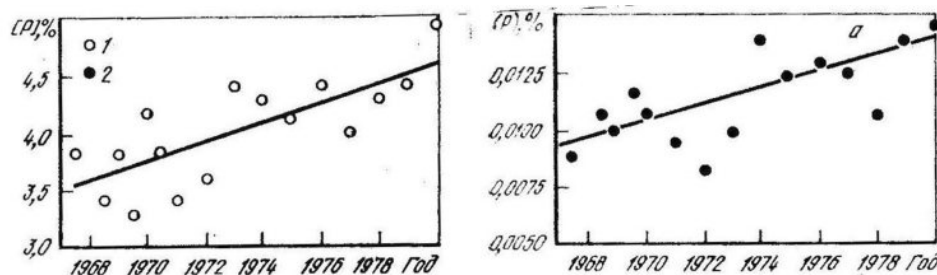


Рис. 4.12. Динаміка зміни вмісту фосфору в супутньому сплаві (лігатурі) і малофосфористому шлаку в період виробництва МФШ періодичним процесом на ЗФЗ в 1968 – 1978р.р. : о1 - вміст фосфору в супутньому сплаві (лігатурі); •2 - те ж в МФШ

Важливими показниками якості МФШ, як зазначено вище, є вміст у ньому марганцю і фосфору. Причому вміст фосфору, як було встановлено в роботі [55], визначається впливом ряду факторів і, перш за все,

концентрацією фосфору в металевій фазі і кількістю металевої фази (лігатури). Вперше це положення було встановлено і підтверджено статистичною обробкою виробничих даних виплавки МФШ на ЗФЗ в період 1968-1978 р.р..

Як впливає з даних рис. 4.12 з підвищенням вмісту фосфору в попутному сплаві по роках симбатно збільшувалася його кількість в МФШ. Результати дослідження підтвердили придатність закону Нернста-Шилова до аналізу розподілу фосфору між двома фазами (шлаком і металом), які не змішуються, і може бути представлено відношенням

$$L_P = (\% P) / [\% P], \quad (4.26)$$

де L_P - коефіцієнт розподілу фосфору між МФШ ($\%P$) і лігатурою (супутнім сплавом) $[\%P]$. Стосовно до умов виробництва МФШ на ЗФЗ для виплавки металевого марганцю силікотермічним процесом коефіцієнт розподілу фосфору був в межах $L_P = 0,002 \div 0,004$.

Одним з головних висновків цих розробок полягає в науково обґрунтованій рекомендації отримання стабільно низького вмісту фосфору в МФШ, зниження концентрації фосфору в супутньому сплаві (лігатурі) з 4-4,5% Р до 1,5 1,7% і збільшення кількості металевої фази. Для підтвердження цього положення в цеху № 3 ЗФЗ були проведені дослідні плавки з присадками сталевого брухту від 40 до 70 кг на 1 т МФШ. Результати аналізу дослідних даних про залежність вмісту фосфору в МФШ від вмісту його в супутньому сплаві, при введенні програмованої кількості металобрухту, представлені на рисунку 4.13.

Як показали промислові випробування, раціональна кількість лігатури становить 4-8% від маси заданої марганцевої сировини. Розподіл фосфору і марганцю між продуктами плавки наведено в табл. 4.13.

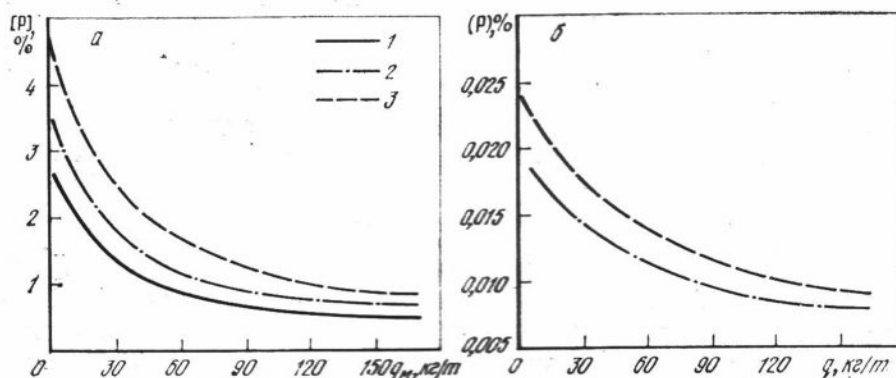


Рис. 4.13. Залежність вмісту фосфору в супутньому металі $[P]$ (а) і в МФШ (Р) (б) від кількості металодобавки q_m для марганцевих концентратів, що містять 0,20 (1); 0,25 (2) і 0,30% (3) фосфору [54]

Таблиця 4.13

Розподіл фосфору і марганцю між продуктами плавки за даними промислових дослідів, %

Елемент	Шлаки (МФШ)	Метал (лігатура)	Ульот і втрати елемента
Фосфор	12,5	87,0	0,5
Марганець	84,8	13,7	1,5

Аналіз даних табл. 4.13 показує, що основна маса внесеного шихтовими матеріалами фосфору (87,0%) переходить в металеву фазу - лігатуру, марганцю (84,8%) - в шлакову фазу (МФШ).

У ході дослідно-промислового дослідження при освоєнні технології виплавки МФШ безперервним процесом використовували в складі аглошихти концентрат ВММС фракції 1-0 мм. Техніко-економічні показники виплавки МФШ з використанням концентрату ВММС класу крупності 1-0 наведені в табл. 4.14.

Таблиця 4.14

Техніко-економічні показники виплавки на АТ НЗФ МФШ з
використанням дослідного агломерату АМНВ-2М

Техніко-економічні показники	Значення показника
Питома витрата марганцевої сировини (АМНВ-2М), кг/баз.т	1239
Витяг марганцю, %	84,8
Наскрізний витяг марганцю (МФШ і лігатура), %	98,5
Питома витрата коксу сортового (сухий), кг/баз.т	75
Вихід лігатури, кг/баз.т	128
Питома витрата електроенергії, кВт · год/баз.т	1015
Питома витрата електродної маси, кг/баз.т	1,93

У ході дослідно-промислового дослідження при освоєнні технології виплавки МФШ використовували в складі аглошихти концентрат ВММС фракцією 1-0 мм. Техніко-економічні показники виплавки МФШ з використанням концентрату ВММС класу крупності 1-0 наведені в табл. 4.14.

Висновки по розділу 4

1. Виконано моделювання термодинамічної рівноваги фаз при взаємодії марганцевих концентратів в складі аглошихти промислового агломерату АМ-2 виробництва БЗАФ АТ ОГЗК. Обґрунтовано характеристики фаз, прийнятих для моделювання термодинамічної рівноваги їх: «рідка фаза», монооксид (фаза твердих розчинів), «олівінова фаза» твердих розчинів ортосілікатів, «тетраедричних фаз» «нормальної» і «зверненої» шпінелі. При моделюванні термодинамічної рівноваги фаз за хімічним складом агломерату сорту АМ-2 (БЗАФ) встановлено відсутність розпаду «олівінової фази» (типу гаусманіта). В «олівіновій фазі» провідними є ортосілікати: Mn_2SiO_4 , $MnCaSiO_4$, $MnMgSiO_4$. Співвідношення «олівінова фаза» і «монооксидна фаза» набагато більше ($\sim 10:1$), ніж для вихідної аглошихти ($\sim 2:1$). Експериментальним дослідженням розподілу елементів між мінеральними фазами агломерату АМ-2 за допомогою РСМА показано, що основні фази за

своїм хімічним складом добре відповідають передбаченим термодинамічним розрахунком (олівінова, монооксидна і рідка фази).

2. Підвищення температури зразків агломерату від 900 до 1300°C супроводжується зміною кількості відповідних фаз: «рідкої фази» від 1,31 до 2,14% (тобто на 76,32%); «монооксидної фази» від 6,45 до 8,33%; «олівінової фази» від 80,37 до 79,5%; «тетраедричної фази» від 6,40 до 4,74%.

3. Здійснена багатопланова програма модернізації агломашини, агломераційного обладнання та пилогазоочисних установок БЗАФ, що дозволило забезпечити підвищення продуктивності агломашини і якість одержуваного агломерату. Модернізація технічного оснащення агломераційної фабрики є науково-технічною передумовою для організації виробництва марганцевого агломерату АМ-2 із застосуванням в складі аглошихти дрібнозернистого концентрату класу крупності 1-0 мм, який одержують високоінтенсивною мокрою магнітною сепарацією (ВММС) шламів відпрацьованих шламонакопичувачів. Проведені дослідно-промислові роботи по вдосконаленню технологічного процесу отримання марганцевого агломерату в умовах модернізованої БЗАФ забезпечують підвищення якості агломерату, збільшення продуктивності агломашини і при вирішенні нагальних в останні роки проблемних завдань охорони навколишнього середовища.

4. Вперше в умовах діючої БЗАФ розроблена і пройшла дослідно-промислові випробування технологія отримання марганцевого агломерату з застосуванням на стадіях змішування і огрудкування в складі традиційних марганцевих концентратів до 55% зернистого концентрату класу крупності 1-0 мм збагачення шламів шламонакопичувача і суміші вуглецьлужного реагенту 50 кг/т аглошихти. Металургійна якість дослідного марганцевого агломерату отриманих промислових партій за вмістом марганцю і механічній міцності (понад 76%) повністю відповідає ТУ 13.2-00190928-003: 2010. Промислове освоєння агломерату марки АМ-2 із залученням концентрату

УМЗ «-1 мм», сприяє розширенню сировинної бази виробництва марганцевого агломерату, зниженню питомої витрати видобуваної з надр марганцевої руди і енергетичних витрат в наскрізний гірничо-металургійній технології виробництва марганцевих концентратів і агломерату.

5. Техніко-економічний аналіз результатів дослідно-промислового великотоннажного виробництва марганцевого агломерату на БЗАФ АТ ПГЗК з залученням 50% тонкозернистого марганцевого концентрату 2-го сорту УМЗ 0-1 мм показав, що собівартість агломерату збільшується на 2,3% в основному за рахунок більшої питомої витрати коксика.

6. Проведено в аглоцеху АТ НЗФ дослідно-промислове освоєння і впровадження технології виробництва марганцевого агломерату АМНВ-2М з використанням в складі аглошихти концентрату ВММС крупності 1-0 мм виробництва БЗАФ. Максимальний обсяг виробництва МФШ на печі №11 (при використуваній потужності печі 16 МВт) становить 10500 баз.т/міс. Підвищення потужності печі РКЗ-23 обмежена технічними характеристиками пічних трансформаторів. Техніко-економічні показники виплавки МФШ з застосуванням агломерату АМНВ-2М: вміст марганцю не менше 39%, фосфору не більше 0,030%, витяг марганцю 84,8%, наскрізний витяг марганцю 98,5%, питома витрата електроенергії 1015 кВт · год/баз.т МФШ.

7. В період з 2012 по 2017 роки на АТ НЗФ було відвантажено 264,4 тис.тон концентрату ВММС шламу відпрацьованого шламонакопичувача для виробництва в умовах аглоцеху АТ НЗФ марганцевого агломерату АМНВ-2М для виплавки переробного марганцевого мало фосфористого шлаку.

8. Основні положення розробленої технології виробництва марганцевого агломерату марки АМ з використанням концентрату ВММС шламу введено до технологічної інструкції промислового виробництва агломерату ТІ 1-26/17 на БЗАФ ПГЗК на термін до 2024р.

Матеріали розділу опубліковані в роботах:[70], [71], [77], [26], [2], [74],
[75], [76]

РОЗДІЛ 5

ТЕОРЕТИЧНЕ УЗАГАЛЬНЕННЯ РІВНОВАГИ ФАЗ СТОСОВНО СКЛАДУ ШИХТОВИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ВИПЛАВКИ ФЕРОСИЛІКОМАРГАНЦЮ ТА ЗАЛУЧЕННЯ ДО ВИРОБНИЦТВА ПИЛУ СУХИХ ГАЗООЧИСТОК.

5.1 Термодинамічне моделювання рівноваги фаз і активності компонентів шихтових матеріалів в металевій і шлаковій фазах при виплавці феросилікомарганцю з використанням марганцевого агломерату АМ-2 БЗАФ

5.1.1 Метод моделювання термодинамічної рівноваги фаз

Процес виплавки феросилікомарганцю МнС17 із застосуванням в складі шихти марганцевих концентратів, агломерату АМ-2 виробництва БЗАФ, кварциту і вуглецевого відновника (коксіка) характеризується складною фізико-хімічним взаємодією компонентів в гетерогенній дев'ятикомпонентній системі Mn - Si - Fe - Ca - Al - Mg - O - P - S - C. Розрахунок термодинамічної рівноваги фаз в цій системі проводили методом мінімізації енергії Гіббса. Термодинамічне моделювання рівноваги фаз проводили в інтервалі температур 1550-1800°C з кроком 50°C і тиску 1 атм для умов закритої системи.

В якості вихідних матеріалів були обрані шихтові компоненти, найменування та хімічні склади яких наведено в табл. 5.1.

Колоша шихти складалася з марганцевого концентрату (990 кг), марганцевого агломерату (775 кг), коксіка (431 кг), кварциту (386 кг) згідно з усередненими даними. Склад колоши шихти, використовуваної в розрахунку, наведено нижче (табл.5.2) з розрахунку на кінцевий вміст фосфору 0,4% в металевій фазі (феросилікомарганець марки МнС17).

Таблиця 5.1

Хімічний склад вихідних шихтових матеріалів для комп'ютерного моделювання термодинамічної рівноваги газової, шлакової і металеві фаз в залежності від температури

Найменування матеріалу	Вміст компонентів, % мас.								
	MnO ₂	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P	C
Агломерат АМ-2	-	56,0	23,5	2,6	3,7	2,0	3,4	0,20	0,20
Концентрат оксидний	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

Таблиця 5.2

Компонентний і хімічний склади колоши шихти, прийняті в розрахунковій моделюванні термодинамічної рівноваги фаз

Найменування	MnO ₂	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O 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	2,00	0,15	0,24	13,8	-

Результати дослідження та їх аналіз. Досліджували вплив температури на зміну маси металеві, шлакової і газової фаз. Як випливає з представлених на рис. 5.1 даних, підвищення температури від 1550°C до 1800°C супроводжується зменшенням маси шлаку і металу при збільшенні маси газової фази.

Отримані залежності (рис. 5.1) підтверджуються результатами моделювання впливу температури на компонентний склад газової, шлакової і металеві фаз, представлених на рис. 5.2. Підвищення вмісту SiO_{газ} в газовій фазі обумовлено розвитком реакції взаємодії SiO₂ з вуглецем



$$\lg K = \lg(P_{\text{SiO}}/P_{\text{CO}}) = -35444/T + 17,19. \quad (5.1)$$

З ростом температури при виплавці феросилікомарганцю підвищується вміст марганцю у газовій фазі у вигляді пари марганцю, що впливає з температурної залежності тиску пари марганцю над рідким марганцем в інтервалі температур $1517 \leq T \leq 2353$ К [4].

$$\lg P_{\text{Mn}} (\text{Па}) = 20,005 - 14850 / T - 2,52 \lg T. \quad (5.2)$$

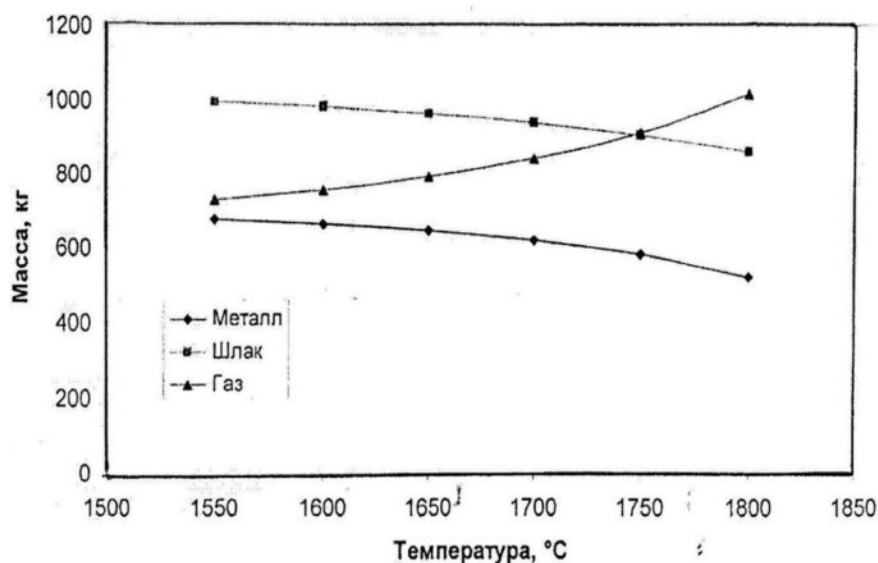


Рисунок 5.1 Залежність зміни маси металевих, шлакових і газових фаз при програмованому підвищенні температури на основі результатів моделювання термодинамічної рівноваги

Аналізуючи зміну компонентів складу шлакової та металевих фаз (рис. 5.2), слід розглядати отримані дані як передбачувані результати для закритої багатокомпонентної системи, в тому числі і без урахування низки факторів. Разом з тим, наведені на рис. 5.2 криві правдоподібно ілюструють залежності зміни складу металевих фаз з підвищенням температури.

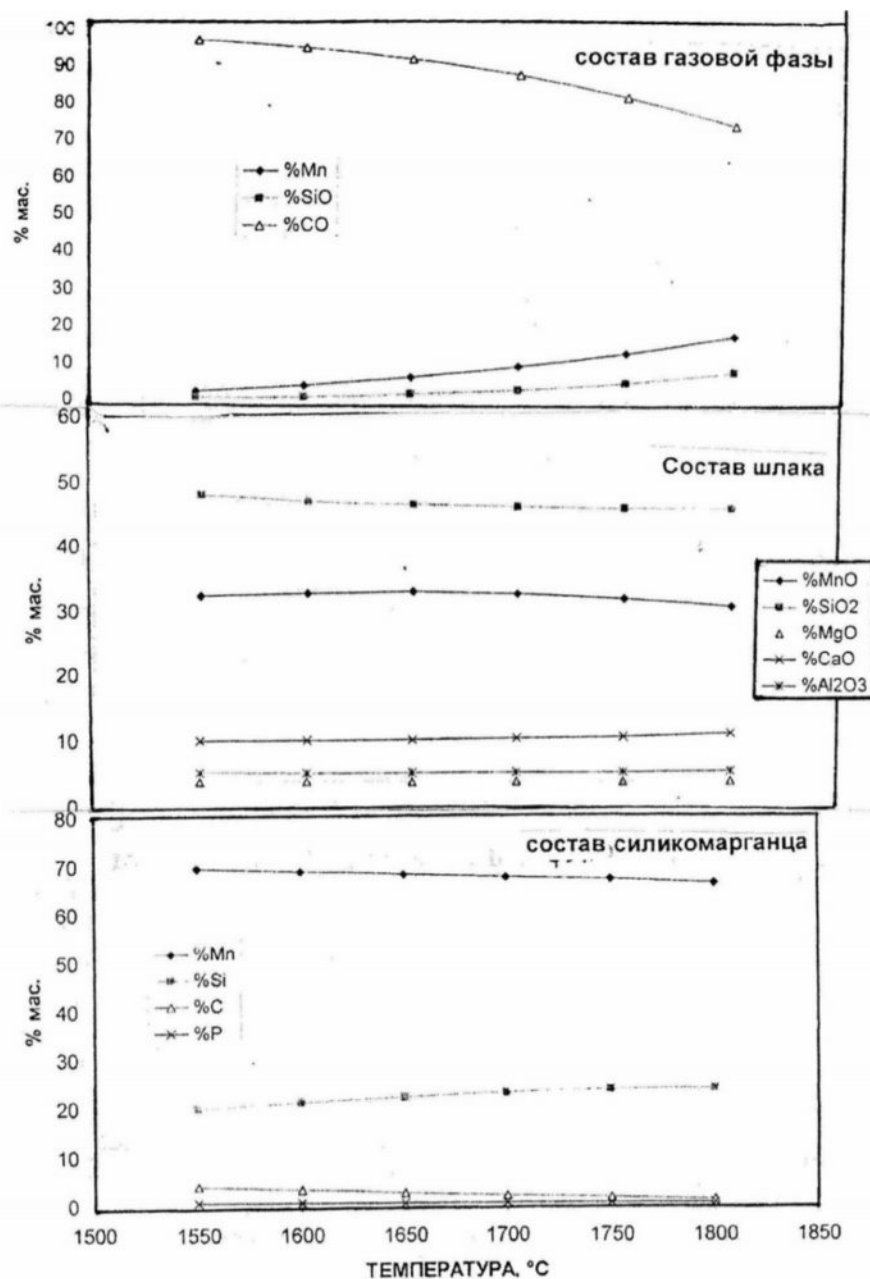


Рисунок 5.2. Залежності компонентного складу газової, шлакової і металевої фаз від програмованої зміни температури на основі результатів моделювання термодинамічної рівноваги фаз

Так, з ростом температури підвищується концентрація кремнію, розчиненого в металевій фазі, що, як відомо, закономірно призводить до зниження вмісту вуглецю (табл. 5.3).

Таблиця 5.3

Вплив підвищення температури на рівновагу складів металевої фази за даними моделювання термодинамічної рівноваги компонентів

Температура, °C	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°C істотно впливає на розподіл марганцю і кремнію в газовій, металевої і шлакової фазах (табл. 5.4).

Таблиця 5.4

Вплив температури на розподіл елементів феросилікомарганцю (марганцю і кремнію) між газовою, шлакової і металевої фазами

Температура, °C	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

Таким чином, підвищення температури (від 1500°C до 1800°C) в розглянутій 9-ти компонентній системі супроводжується зниженням кількості марганцю, що переходить в металеву фазу від 63,78 (1550°C) до 47,2% (1800°C). При цьому зменшується також (хоча і в меншому ступеню) кількість марганцю, що переходить в шлакову фазу від 33,9% (1550°C) до 28,2% (1800°C). Разом з тим, кількість кремнію, що переходить в шлакову

фазу, при підвищенні температури від 1550°C до 1700°C збільшується (відповідно 37,5% і 39,6%), а понад 1700°C знижується до 34,7% (1800°C).

Таким чином, при підвищенні температури в інтервалі 1550-1800°C 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°C істотно збільшується, що супроводжується зростанням втрат марганцю з пилогазовим утворенням.

5.1.2 Дослідження впливу температури на активність елементів в металевій і шлакової фазах дев'ятикомпонентній системі

Активність елементів в металевій фазі. Вивчення впливу температури на активність елементів (базових і домішкових) в складній металевій і шлакових системах, по хімічному складу адекватних промислового феросилікомарганцю, має важливе теоретичне і практичне значення не тільки для подальшого розвитку теорії феросплавних процесів виплавки феросилікомарганцю, але і електросталеплавильних процесів при розкисленні і легуванні сталі, наприклад, підшипникового сортаменту [97]. Слід особливо відзначити, що феросилікомарганець, як і шлак, є концентрованими розчинами, і до них не можна застосовувати широко поширені в рідкофазній металургії значення параметрів взаємодії Вагнера.

На рис. 5.3 представлені результати впливу температури на активність елементів в 9-ти компонентній досліджуваній металевій системі [98,99].

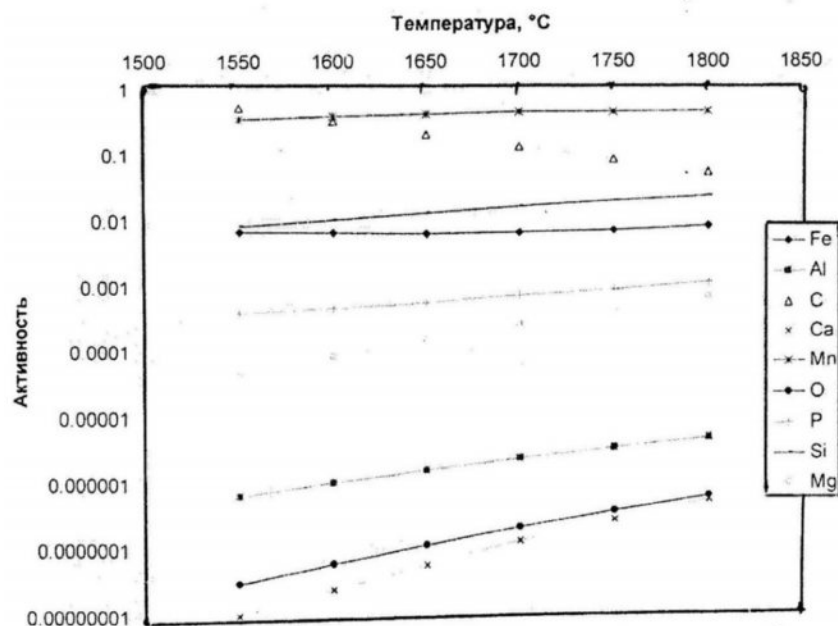


Рисунок 5.3 Вплив температури на активність елементів в 9-ти компонентній металевій системі.

За убутними значеннями активності елементів в металевій фазі дев'ятикомпонентної системи, з урахуванням при моделюванні хімічного складу цієї системи, елементи можна розташувати по групах:

Інтервал значення активності елемента	$1 \cdot 10^{-1}$	$10^{-1}-10^{-2}$	$10^{-3}-10^{-4}$	$10^{-4}-10^{-5}$	$10^{-5}-10^{-6}$	$10^{-6}-10^{-8}$
Елементи	Mn, C	Fe, Si	P	Mg	Al	O, Ca

Як визначено (рис. 5.3) впливає, що активність металів Mn, Fe з підвищенням температури змінюється істотно; активності кальцію та кисню підвищується на порядок. Положення лінії вуглецю дозволяє відзначити, що з ростом температури його активність знижується, а при високій концентрації кремнію в металі, з урахуванням складного хімічного складу металевої фази, з підвищенням температури посилюється взаємозв'язок в асоціації частинок вуглець - кремній.

Отримані в роботі чисельні значення активності елементів хоча і не претендують на високу точність, але добре узгоджуються з літературними

даними. Так, наприклад, за результатами моделювання металевої фази складу, % за масою: 69,47 Mn, 20,11 Si, 4,07 C і 0,56 P при 1550°C - 1800°C, активність фосфору становить 0,001-0,0001. Цей результат добре узгоджується з експериментальними значеннями активності фосфору в сплаві Mn - 15% Si - 0,41% P, що дорівнює 0,00076, тобто $7,6 \cdot 10^{-5}$ [99].

Активність компонентів в шлаковій фазі. Визначення активності (коефіцієнта активності) компонентів феросплавних шлакових систем має важливе значення для розвитку теорії феросплавних процесів. Комп'ютерне моделювання визначення активності компонентів феросплавних шлакових систем і розрахунків залежно активностей від температури в широких температурних інтервалах, характерних для відповідних температурних зон в робочому просторі (тиглі) під кожним електродом в трьох- і шестиелектродних феросплавних печах, є актуальним напрямком в теорії і технології шлакових систем виробництва марганцевих феросплавів.

Узагальнені результати комп'ютерного моделювання термодинамічної активності компонентів дев'ятикомпонентної шлакової системи (рис. 5.4), за хімічним складом адекватній складу шлаку виплавки феросилікомарганцю MnC17 з використанням шихтових матеріалів, наведених вище в табл. 5.1, показують, що нахил лінії SiO₂ свідчить, про зниження активності SiO₂ при підвищенні температури від 1550°C до 1800°C і досягає значень 0,75 ... 0,62, тобто від $7,5 \cdot 10^{-1}$ до $6,2 \cdot 10^{-1}$.

Активність MnO з ростом температури підвищується від 10^{-1} до $3 \cdot 10^{-1}$. Активності оксидів MgO, CaO, Al₂O₃ з ростом температури в досліджуваному інтервалі 1550°C - 1800°C підвищуються в послідовності в представленому вище ряду. Активність карбіду кремнію, оцінюючи її якісно по нахилу лінії SiC, з підвищенням температури знижується від $1 \cdot 10^{-3}$ (1500°C) до $3 \cdot 10^{-4}$ (1800°C). З огляду на те, що SiC не є в термодинамічному понятті компонентом шлакової фази, а є самостійною твердою фазою, слід приймати SiC в шлаковій фазі як компонент умовно.

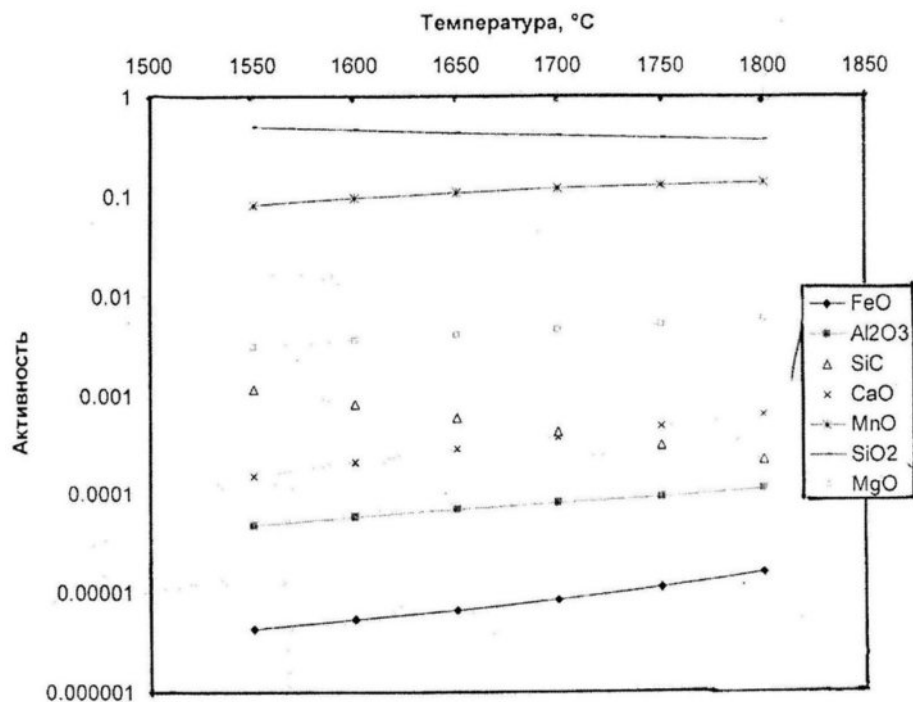


Рисунок 5.4. Залежність активності компонентів шлакової системи від температури за даними комп'ютерного моделювання термодинамічної рівноваги компонентів в шлаку виплавки феросилікомарганцю

Таким чином, задаючись кількісним складом шихти, хімічним складом кожного компонента, масою і усередненим хімічного складу матеріалу колоши шихти, методом комп'ютерного моделювання термодинамічної рівноваги фаз можна розраховувати при програмованій температурі рівноваги фаз (газової, шлакової, металевій) розподіл марганцю і кремнію між наведеної тріадою фаз, активності елементів в металевій і оксидів в шлаковій фазах.

5.2 Розробка технологічних режимів управління в'язкістю шлаків виплавки феросилікомарганцю за даними моделювання залежності енергії активації в'язкої течії пічних і модельних шлаків від лужно-глиноземного модуля

5.2.1 Постановка проблемного завдання

Феросилікомарганець - комплексний розкислювач і легуючий феросплав для виплавки сталі, виплавляється в потужних електропечах із застосуванням в шихті марганцевого агломерату різних сортів, концентрату, переробного малофосфористого марганцевого шлаку, вторинних марганецьвмісних матеріалів з різним вмістом оксидів лужноземельних металів K_2O і Na_2O [4]. В якості відновника застосовується коксик-горішок з вмістом золи 12-16%, в складі якої також є оксиди лужних металів. В процесі вуглецевідновлювальної плавки оксиди лужних металів переходять, в основному, в шлак, і, частково випаровуючись, виділяються з печі разом з колошниковими і аспіраційними газами [100] при випуску та розливанні феросилікомарганцю.

Виробництво феросилікомарганцю характеризується великою кратністю шлаку 1,2-1,35 т на тонну феросплаву. Особливістю складу пічного шлаку є високий вміст кремнезему 48-50%, що характеризує його насиченим кремнеземом. При цьому активність кремнезему в першому наближенні приймається рівною одиниці. Висококремнеземисті шлаки дуже в'язкі і в неповній мірі відповідають технологічним умовам виплавки феросилікомарганцю. Для зниження в'язкості шлаку позитивний вплив надають оксиди Na_2O і K_2O , що переходять в шлак з шихтових матеріалів. У лабораторних і дослідно-промислових дослідженнях, виконаних в ретроспективі, завдання зниження в'язкості шлаку феросилікомарганцю вирішувалася введенням в шихту природних силікатних матеріалів, переважно пегматиту, складу, % мас: 74-76 SiO_2 , 14,7-15 Al_2O_3 .

Рішення проблемної задачі оптимізації в'язкості шлаку феросилікомарганцю як і раніше розглядається як одне з пріоритетних завдань управління технологічним режимом виплавки феросилікомарганцю. Виконано ряд досліджень, в яких розглядається виплавка силікомарганцю з використанням пегматита в закритих електропечах [101], або з використанням відходів збагачення вугілля перед коксуванням в технологічних схемах виробництва доменного коксу на коксохімічних заводах [102].

Проблемною задачею раціонального управління в'язкістю шлаку, що сформувалася ще в 70-ті роки минулого століття, в поточні роки є регламентування вмісту лужних оксидів Na_2O і K_2O . Підвищення їх вмісту в шлаку пов'язано з підвищенням частки в складі шихти другосортного агломерату (концентратів), пиломарганцевих обкотишів, які виготовляються на АТ «ЗФЗ» з використанням марганецьвмісного пилю, що вловлюється установками "сухих" газоочисток, і коксового дріб'язку [100]. При досягненні "критичної" концентрації Na_2O і K_2O в шлаку відбувається його розшарування на дві рідини Ж_1 і Ж_2 з утворенням шару рідини Ж_1 з високим вмістом суми оксидів лужних металів і шару Ж_2 з меншим вмістом цих оксидів.

Тому важливим є розробка теоретичних передумов і фізико-хімічне моделювання кількісної оцінки впливу концентрації оксидів лужних металів на енергію активації в'язкості модельних шлаків феросилікомарганцю при змінному лужно-глиноземному модулю шлаку. Об'єктом комп'ютерного моделювання були шлаки з різним вмістом Na_2O і K_2O , глинозему, але при приблизно однаковим у всіх шлаках вмістом MnO , SiO_2 , CaO і MgO (таблиця 5.5, зразок № 1 - типовий склад пічного шлаку феросилікомарганцю).

Таблиця 5.5

Хімічні склади модельних шлаків феросилікомарганцю з різним вмістом оксидів Na_2O , K_2O і Al_2O_3 , але при приблизно постійному складі інших оксидів, характерному для пічного шлаку (зразок шлаку №1) [103, 104]

номери шлаків	Зміст компонентів, % мас.							
	MnO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	K ₂ O + Na ₂ O
1	17,0	50,9	13,0	4,6	9,0	1,4	3,3	4,7
2	16,8	51,3	12,8	4,4	9,1	2,9	2,8	5,7
3	16,5	49,6	12,5	4,3	8,9	3,7	3,7	7,4
4	16,4	46,0	12,8	2,7	8,1	6,7	6,8	13,5
5	16,3	46,3	12,8	2,0	8,1	7,5	7,6	15,3
6	16,7	48,3	12,3	4,7	12,9	1,4	3,2	4,5
7	16,6	48,3	12,4	2,6	12,4	3,0	4,5	7,4
8	16,4	48,4	12,1	4,0	13,2	7,7	7,6	15,3
9	17,0	50,4	12,8	4,3	10,4	2,2	2,3	4,5
10	18,4	48,5	12,8	4,0	11,4	1,3	3,1	4,4
11	19,0	48,2	13,8	3,0	8,7	2,4	4,2	6,7

В'язкість шлаків визначали вібраційним методом в інтервалі температур 1400-1600°C результати цих експериментів наведені на рис 5.5

5.2.2 Термодинамічне моделювання впливу температури на динамічну в'язкість шлаку виплавки феросилікомарганцю та модельних шлакових систем

Методом статистичної обробки даних про в'язкості шлаків в залежності від температури отримано аналітичні залежності у вигляді рівняння Я.І. Френкеля $\ln(\eta)=a/T+b$ [105]. У табл. 5.6 наведені значення коефіцієнтів a і b для кожного шлаку, а на рис. 5.6а та рис. 5.6б - графічні уявлення цих залежностей.

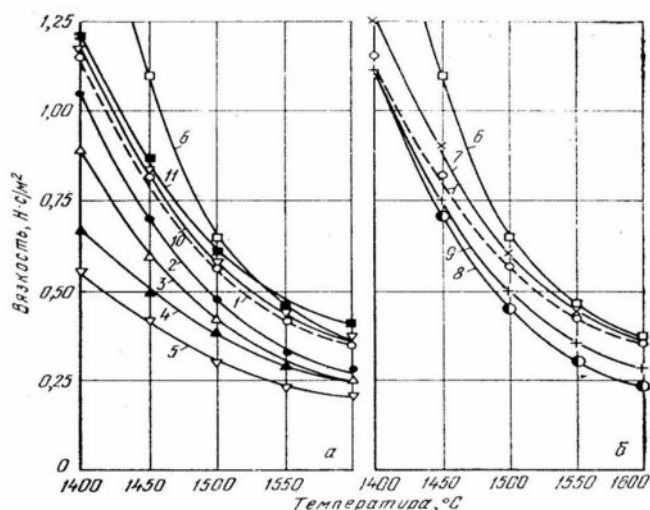
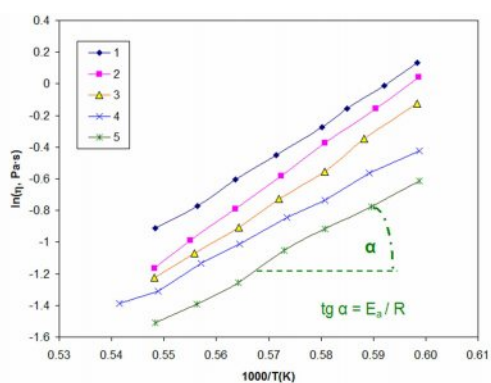


Рисунок 5.5. Вплив температури на динамічну в'язкість модельних (№2-11) і пічного (№ 1) шлаків від температури

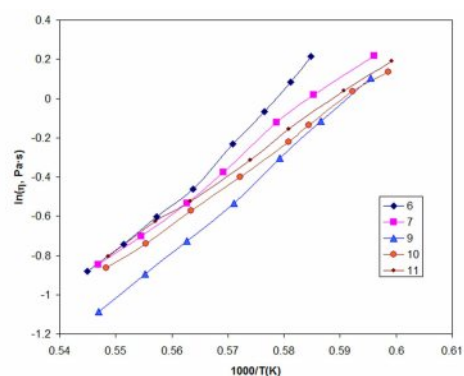
Таблиця 5.6

Чисельні значення коефіцієнтів а і b в рівняннях залежності натурального логарифма в'язкості пічного шлаку №1 і модельних шлаків №2-7 і №9-11 від температури

Шлаки №/ значення коефіцієнтів	1	2	3	4	5	6	7	9	10	11
a	20988	23782	21947	17264	18046	27579	22396	24726	20333	19838
b	-12,437	-14,193	-13,275	-10,755	-11,415	-15,956	-13,111	-14,627	-12,025	-11,689



а



б

Рисунок 5.6. Вплив температури в інтервалі 1400-1600°C на значення натурального логарифма в'язкості шлаків 1-5(а), та шлаків 6-7 і 9-11(б).

Статистичною обробкою експериментальних даних, поряд з отриманням аналітичної залежності $\ln(\eta)=f(1/T)$, обчислені значення величин енергії активації в'язкої течії для кожного шлаку:

Порядку- вий номер шлаку	1	2	3	4	5	6	7	9	10	11
E_{η} , кДж/моль	174,50	197,12	182,47	143,54	150,04	229,36	186,20	205,58	169,05	164,93

Рівняння залежності натурального логарифма в'язкості від зворотної температури мають схожий вигляд з рівнянням Арреніуса. Однак, як зауважує В.П. Малишев [106], слід враховувати, що Арреніус вивів рівняння в 1889 році, яке мало вид, що відрізнявся за своїм змістом, та мав відомий вигляд залежності константи швидкості хімічної реакції від температури і яке отримало загальне визнання як «рівняння Арреніуса».

$$k = k_0 \cdot e^{-E_{RT}}, \text{ або } \ln k = \ln k_0 - E_{RT}, \quad (5.3)$$

У цьому рівнянні експонента при зміні температури від нуля до нескінченності залишається в межах від нуля до одиниці в повній згоді з рівнянням Больцмана $f \sim e^{-E_{RT}}$, яке було отримано за 19 років до рівняння Арреніуса. Це рівняння спрямовано на строге урахування частини енергії, яка вище будь-якого енергетичного бар'єру E . У свою чергу знаходження цієї частки в межах від нуля до одиниці дозволило трактувати її як ймовірності подолання бар'єру E .

Зазвичай рівняння, наприклад, залежності в'язкості від температури

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{-E_{\eta}/RT}, \text{ або } \ln \eta = \ln \eta_0 - E_{\eta}/RT, \quad (5.4)$$

іменуються рівняннями Я.І. Френкеля і лише формально з вигляду можуть ставитися до рівняння Арреніуса.

Автор [106], що ознайомився з результатами попередніх наших досліджень відзначив "... тим цікавіше розкривати власну природу рівнянь на основі виявленої і значущою лінійної кореляції натурального логарифма предекспоненціального множника рівняння І.Я. Френкеля $\ln \eta_0$ (позначається як $\ln A$) від енергії активації в'язкості шлаків $\ln(A)=f(E_\eta)$, що з'являється на основі первинної обробки експериментальних даних" про залежність в'язкості шлаку від температури. Наведені в табл. 5.6 обчислені нами значення важливої термодинамічної властивості розчинів - енергії активації в'язкості, дозволяють визначити вплив хімічного складу шлаку на енергію активації динамічної в'язкості шлаку.

Викликало значний інтерес встановлення взаємозв'язку натурального логарифма предекспоненційного множника $\ln A$ від енергії активації в'язкості E (кДж/моль). Результати моделювання представлені на рис. 5.7.

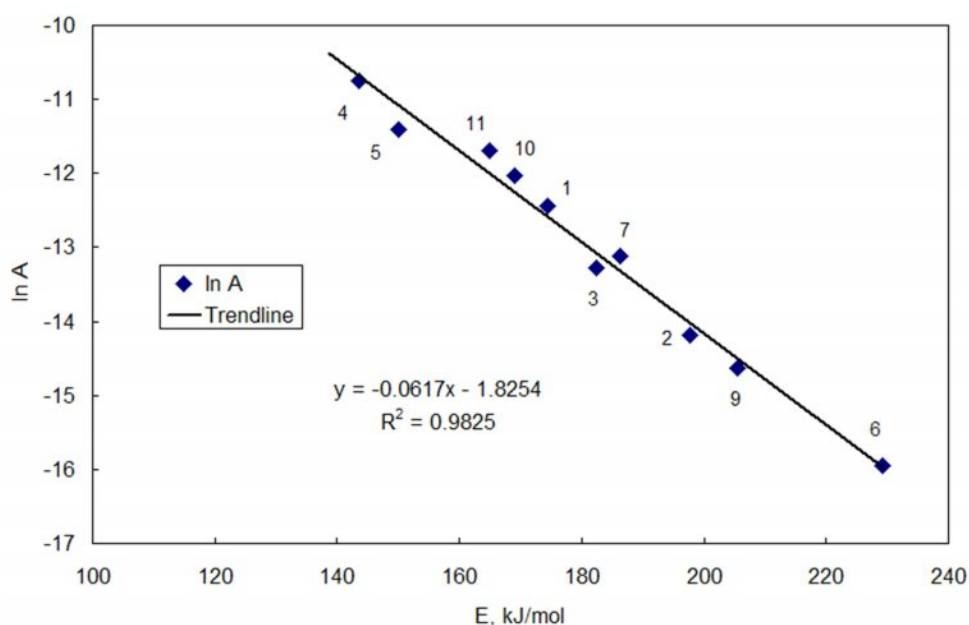


Рисунок 5.7. Кореляційний лінійний взаємозв'язок натурального логарифма предекспоненційного множника $\ln A$ (кДж/моль) і енергії активації в'язкості модельних шлакових систем E_η (кДж/моль) і типового шлаку № 1 виплавки феросилікомарганцю

Як встановлено (рис. 5.7), що зі зниженням значення натурального логарифма предекспоненційного множника істотно підвищується енергія активації в'язкості шлакових розплавів. Слід зазначити, що функціональна лінійна залежність виду $\ln A(E)$ була встановлена W. Meyer, H. Neldel в 1937 році в напівпровідникових матеріалах і отримала назву правила Мейера-Нелдела (ПМН) [107]. У подальших дослідженнях ПМН виявилось справедливим для багатьох процесів і в різних випадках фізики, хімії, електроніки та біології. Кореляційний взаємозв'язок $\ln A_\eta$ і E_η вперше була отриман автором роботи [108], яка доповідалась на XII міжнародному конгресі феросплавників INFACON-XII.

Відповідно до правила ПМН для шлакових систем виплавки марганцевих феросплавів силікотермічним способом був отриманий лінійний кореляційний взаємозв'язок $\ln A$ і E , що має вигляд [108]

$$\ln A = - 0,0599 E_\eta - 1,7312 \quad (5.5)$$

Після деяких перетворень лінійного взаємозв'язку $\ln A - E_\eta$ для в'язкості шлаків гомогенного складу вперше отримана залежність (в межах експоненційної похибки визначення в'язкості) в'язкості від температури, яка описується одним рівнянням, що має фундаментальну природу [108, 109].

$$\eta = 0,1771 \left(\frac{E_\eta}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{2008} \right) \right), \quad (5.6)$$

де 0,1771 - справжня константа в'язкості, Па · с; E_η - енергія активації в'язкості, що залежить від хімічного складу шлаку, кДж/моль; 2008 - ізокінетична температура в'язкості, Т, К.

При ізокінетичній температурі в'язкість всіх шлаків близька до одного значення - справжньої константи в'язкості 0,17-0,18 Па·с. Математичною обробкою даних табл.5.7 отримано взаємозв'язок $\ln A$ і E для в'язкості

модельних шлаків (і типового складу шлаку № 1) виплавки феросилікомарганцю, що має вигляд рівняння

$$\ln A_{\eta} = -0,0617 E_{\eta} - 1,8254, R^2 = 0,9825, \quad (5.7)$$

що підтверджує придатність правила Мейера-Нелдель при аналізі наведених в табл. 5.7 коефіцієнтів а і б в рівнянні Я.І. Френкеля.

Як і в попередній роботі [108] для досліджуваних шлакових систем виплавки феросилікомарганцю (табл. 5.1) отримано рівняння, що дозволяє розраховувати в'язкість шлакових розплавів.

$$\eta(T) = 0,1617 \cdot \exp\left(\frac{E_{\eta}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{1950}\right)\right), \quad (5.8)$$

де 0,1617 - справжня константа в'язкості шлаків, що розглядаються в табл. 5.1 системи; 1950 - ізокінетична температура для в'язкості шлаків; при цій температурі, як зазначалося вище, в'язкість всіх досліджених шлакових систем (табл. 5.5) повинна бути близько до одного значення - справжньої константи в'язкості 0,1617 Па·с.

У науково обґрунтованих пошуках фактора програмованого управління складами шлаків (їх в'язкістю) проаналізовано кореляційний взаємозв'язок енергії активації в'язкості шлаків і відповідних значень глиноземного лужного модуля шлаку, тобто відношення $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (рис. 5.8).

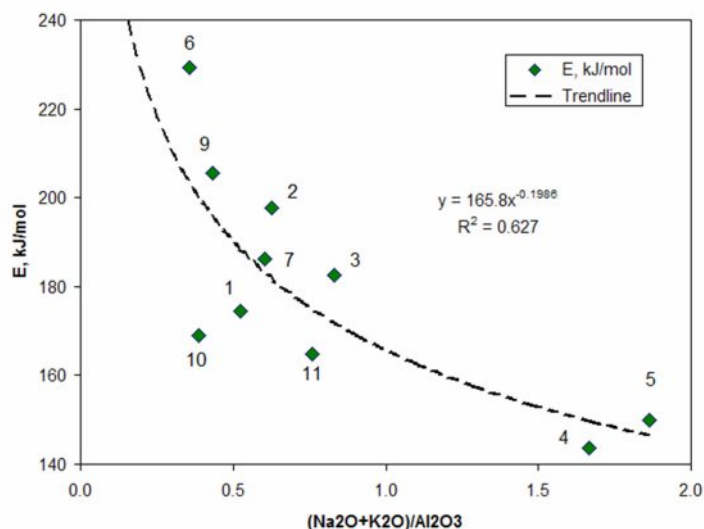


Рисунок 5.8 Кореляційна взаємозв'язок енергії в'язкості модельних шлаків феросилікомарганцю (табл. 5.5) із лужним модулем

Відносно невисокий коефіцієнт кореляції ($R^2 = 0,627$) в рівнянні

$$E_{\eta} (\text{кДж/моль}) = 165,8 \cdot \left(\frac{\% \text{Na}_2\text{O} + \% \text{K}_2\text{O}}{\% \text{Al}_2\text{O}_3} \right)^{-0,199} \quad (5.9)$$

дозволяє вважати, що з числа інших, попередньо обчислених, чинників, лужно-глиноземний модуль можна прийняти як визначальний взаємозв'язок енергії активації в'язкості шлаку з лужним глиноземним модулем [112].

При виборі вмісту глинозему, що входить в знаменник лужно-глиноземного модуля, виходили з відношення, яке рідко використовується та яке відоме з кристалохімічних законів В.М. Гольдшмідт [110]

$$r_{\text{Al}^{3+}} (0,57 \text{ \AA}) / r_{\text{O}^{2-}} (1,32 \text{ \AA}) = 0,43. \quad (5.10)$$

Алюміній стоїть на кордоні між просторовими умовами для тетраедричної і октаедричної координації. Виходячі з відомостей В. Ейтель [109], алюміній може у вигляді груп $[\text{AlO}_4]$ заміщати кремній в $[\text{SiO}_4]$. З іншого боку, алюміній також може утворювати октаедричні групи $[\text{AlO}_6]$, які

зустрічаються незалежно в деяких силікатних структурах типових для тугоплавких структур алюмінієвих силікатів (на відміну від алюмосилікатів) (кіаніт Al_2O_3 , $t_{\text{пл}} 1595^\circ\text{C}$, силіманіт $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $t_{\text{пл}} \approx 1595^\circ\text{C}$, муллит $t_{\text{пл}} \approx 1828^\circ\text{C}$ і ін.). Для андалузиту, крім того, характерною структурною одиницею є дискретна група $[\text{AlO}_5]$. У наведених алюмінієвих силікатах заміщення груп $[\text{SiO}_4]$ на $[\text{AlO}_6]$ створює тугоплавкі структури на відміну від алюмосилікатів з групами $[\text{AlO}_4]$.

Силікатні структури надзвичайно різноманітні і численні, так як окремі аніони можуть по-різному комбінуватися з катіонами лужних і лужноземельних елементів. Причому, група $[\text{AlO}_4]$ заміщаючи $[\text{SiO}_4]$, вносить в одиницю структури додатковий негативний заряд, так як Al^{3+} , займаючи місце SiO_4^{4+} , насичує тільки три, а не чотири вільні валентності кисню, внаслідок чого залишається один вільний негативний заряд. У алюмосилікатах найпростішого типу, таких як $[(\text{Al}, \text{Si}) \text{O}_4]_\infty$, один лужний іон, наприклад Na^+ , може увійти разом з одним іоном Al^{3+} для нейтралізації повної структури.

Лужні подвійні оксидні структури характеризуються підвищеним випаровуванням [111]. Найбільш повно термодинамічні властивості систем $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, в тому числі і випаровування досліджені авторами в роботі [94], які вивчали методом маспектрометрії закономірності випаровування оксидів системи $\text{K} \cdot \text{Si} \cdot \text{O}$ для складів $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ в інтервалі температур 1333-1583 К. У складі пара знайдені $\text{K}_{(\text{газ})}$ і $\text{O}_{2(\text{газ})}$. Аналогічні дослідження виконані для системи $\text{Na} \cdot \text{Si} \cdot \text{O}$. Температурні залежності тиску пари Na і K над розчинами складу $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ (А) і $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ (Б) описуються відповідними рівняннями

$$\lg P_{\text{А(мм.рт.ст)}} = -16597/T + 10,58 \quad \text{і}$$

$$\lg P_{\text{Б(мм.рт.ст)}} = -4,15/T + 4,79. \quad \text{Ентальпія випаровування } \text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$$

$$\Delta H_0^\circ = 317 \text{ кДж/моль, а випаровування } \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \quad \Delta H_0^\circ = 142 \text{ кДж/моль. Для}$$

$$\text{системи } \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2 \quad (\text{В}) \quad \lg P_{\text{В}} (\text{мм.рт.ст}) = -13137/T + 8,01. \quad \text{Ентальпія}$$

$$\text{випаровування натрія дорівнює } \Delta H_0^\circ = 251 \text{ кДж/моль і калію}$$

$\Delta H_0^\circ = 136 \text{ кДж/моль}$. Виходячи з отриманих даних, можна пояснити більш високий вміст K_2O в сухих марганецьвмісних пилах, уловлених сухими газоочистками, меншими значеннями термодинамічних величин випаровування калію в порівнянні з натрієм для однотипних лужних силікатних систем K-Si-O і $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$.

Діаграма (рис. 5.9) була побудована і представлена авторами в роботі [113] і відтворена в довідниках силікатних систем [114]. В межах концентраційної області приватної діаграми $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ потрібних хімічних сполук не виявлено. На діаграмі, оконтуреною ізотермою 923°C , невелика область твердих розчинів $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ і $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$, яка примикає до сторони трикутника $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$. Область твердих розчинів лужних силікатів на основі $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ на стороні діаграми $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$.

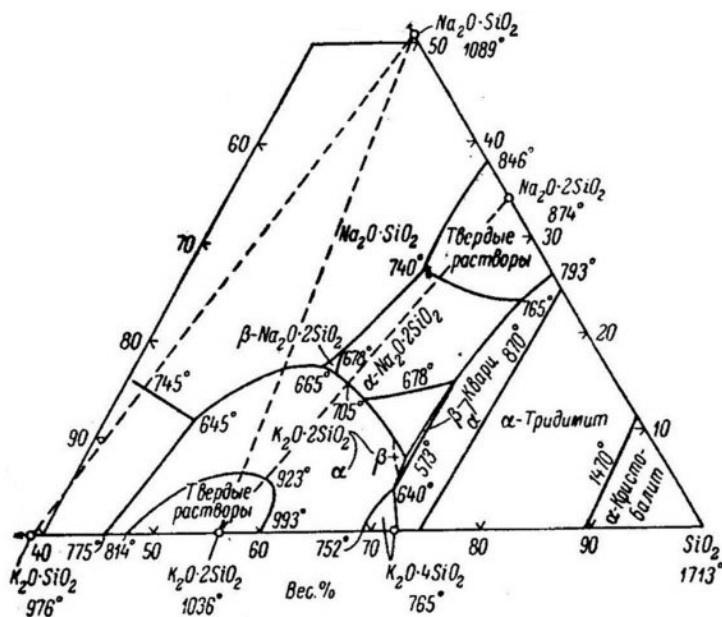


Рисунок 5.9. Діаграма рівноважного стану системи $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ (по [113])

5.3 Виробництво пиломарганецькоковових обкотишів на основі аспіраційного пилу установок сухих газоочисток і дрібних некондиційних фракцій коксиду

5.3.1 Постановка завдання дослідження

При виплавці на АТ «ЗФЗ» великотонажних марганцевих феросплавів - високовуглецевого феромарганцю вуглецевідовідовувальним безперервним процесом, а також середньовуглецевого феромарганцю і металевого марганцю силікотермічним пічним процесом зі спорудженням установок сухого очищення пиломарганецьвмісних аспіраційних утворень, поставлена задача огрудкування уловленого пилу і використання обкотишів в складі шихтових композицій при виплавці марганцевих феросплавів. Актуальність і складність вирішення завдання вимагає розробки логістичного підходу до її реалізації та обумовлена, перш за все, поліпшенням екологічної обстановки в умовах промислової зони АТ ЗФЗ і за межами цього заводу і необхідністю залучення пиломарганецькоковових обкотишів в шихту для виплавки феросилікомарганцю з метою підвищення корисного використання марганцю [109,135].

Раніш вловлений в рукавних тканинних фільтрах марганецьвмісний пил транспортувався на шлаковідвали, що супроводжувалося безповоротними втратами 5,5 тис.т марганцю на рік. В економічному аспекті не менше актуальною була задача раціонального використання кокового дріб'язку некондиційного гранулометричного складу (фракція 6-0 мм), що утворюється при дробленні і розсівання коксика-горішка [115].

Рішення комплексної задачі пов'язано з розробкою науково-обгрунтованої технології промислового виробництва пиломарганецькоковових обкотишів і їх утилізацією (рециклінгу пилу) в складі шихти для виплавки феросилікомарганцю. Для успішного вирішення завдання отримання обкотишів необхідно встановлення на основі дослідів в'язучих властивостей

пилу при зволоженні шихтованих сумішей (пил + коксовий дріб'язок) в процесі підготовки суміші і її грануляції на тарільчатому окомковувачі. Сполучна властивість аспіраційного пилу сухих газоочисток проявляється, як встановлено нами експериментально, при великому вмісті в ній оксидів лужних металів K_2O і Na_2O і зволоженні суміші в процесі підготовки до огрудкування. Логістичним продовженням досліджень є аналіз процесів формування марганецьвмісного аспіраційної пилу сухих газоочисток від печей виплавки марганцевих феросплавів і ділянок їх розливання; аналітичне дослідження ретроспективних робіт пошукового характеру по огрудкуванню тонкофракційних вторинних матеріалів і створення інноваційної технології, вибору обладнання для виробництва обкотишів.

5.3.2 Формування складу марганецьвмісного пилу від закритих печей виплавки марганцевих феросплавів вуглецевовідновлювальним і від відкритих печей силікотермічним способами

Колошниковий газ з-під склепіння закритої феросплавної печі (АТ ЗФЗ), що виплавляє феросилікомарганець (встановлена потужність пічних трансформаторів печей РКЗ від 16,0 до 27,0 МВ·А), відводиться по похилим газоходам, піддається очищенню від твердої суспензії ($500-1500 \text{ г/м}^3$) мокрим способом. Кількість марганцевої пилової фракції в очищеному газі становить не більше 350 мг/м^3 [116]. Незважаючи на укриття печей склепіннями, частина колошникового газу проходить через шар шихти завантажувальних воронок, догоряє за рахунок кисню повітря і надходить під витяжний зонд печі. Далі пилогазові утворення ($0,043-0,15 \text{ г/м}^3$) з-під зонду печей по системі газотрубопроводів надходять на очистку в рукавні тканинні фільтри.

Вміст аерозолів в робочих зонах і повітряному басейні феросплавного заводу не повиннен перевищувати норм ГДК: для марганцю $0,3 \text{ мг/м}^3$; окису вуглецю 20 мг/м^3 та двоокису вуглецю 20 мг/м^3 [117].

Пилогазові утворення, що формуються в процесі виплавки феромарганцю вуглецевотермічним способом, середньовуглецевого феромарганцю і металевого марганцю силікотермічним способом у відкритих печах потужністю 7 МВ·А кожна цеху №3, надходять під витяжку зонда печей, зменшують концентрацію за рахунок просочування повітря з метою зниження температури, і утворюється пилогазоповітряна суміш в кількості 180-240м³/год. яка направляється на очистку в рукавні фільтри. За результатами проведених досліджень вміст пилу до очищення пилогазоповітряної суміші становить 2,0-0,03 г/м³, а після очищення 0,0028-0,020 г/м³. Висока ступінь очищення суміші досягається використанням в сухих газоочисних рукавних тканинних фільтрів двох типів, що відрізняються, в основному, способами їх регенерації (табл. 5.7) [118].

Таблиця 5.7

Технічна характеристика рукавного імпульсного фільтра
типу ФРІ 15-130 У-01

Найменування параметрів	Одиниці вимірювань	Показник
Продуктивність по очищенню газу, не більше	м ³ / год	1150
Площа поверхні, що фільтрує	м ²	16 ± 1
Масова концентрація речовин, що вловлюються на вході в фільтр, не більше	г/м ³	300
Гідравлічний опір	Па (кгс/м ²)	1800 (180)
Розрідження в фільтрі, не більше	МПа (кгс/м ²)	0,08 (8000)
Тиск в фільтрі, не більше	МПа (кгс/м ²)	0,06 (6000)
Температура середня, не більше	°С	130
Кількість фільтруючих рукавів	шт.	19
Діаметр рукава внутрішній	мм	135
Довжина рукава	мм	2020
Матеріал рукава		Полотно іглопробивне фільтрувальне
Питома газове навантаження на тканину, не більше	м ³ /(м ² ·хв)	1,2
Метод регенерації		імпульсне продування
Тривалість імпульсу	секунд	0,2 ± 20%

Особливістю хімічного складу пилу, що утворюється при виплавці феросилікомарганцю (марка МнС17РБ) і феромарганцю (ФМн78Б) на ЗФЗ, є високий вміст оксидів лужних металів K_2O , Na_2O , а також P_2O_5 і сірки (табл. 5.8).

Таблиця 5.8

Повний хімічний склад пилу, що утворюється при виплавці феросилікомарганцю МнС17РБ і феромарганцю ФМн78Б

Феросплав	Проба	Масова частка інгредієнтів, %											
		MnO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	S	Fe ₂ O ₃	BaO	C
МнС17РБ	I	24,2	23,5	4,2	0,7	1,6	12,2	5,3	1,2	1,8	2,6	0,8	16,5
МнС17РБ	II	28,6	21,0	4,3	2,2	2,4	12,8	5,1	0,9	1,9	3,1	0,8	10,9
ФМн78РБ	III	37,0	11,1	6,2	1,2	1,6	14,4	3,1	0,9	2,5	4,0	1,3	3,4
ФМн78РБ	IV	40,1	17,8	6,2	2,9	1,7	11,0	7,7	1,2	1,8	2,1	1,7	4,0

5.3.3 Дослідження речовинного складу і фізичних властивостей пилу сухих газоочисток від аспіраційних систем при виплавці марганцевих феросплавів на АТ «НЗФ»

Результати досліджень [119] показали, що пил до 90% представлений фракцією 0,056мм, характеризується великою питомою поверхнею в межах 1745-2155м²/кг. Мінеральний склад пилу представлений переважно мінералами марганцю: гаусманітом (Mn_3O_4), браунітом ($Mn^{2+} Mn_6^{4+} \cdot [O_8SiO_4]$) і оксидами заліза: гематитом ($\alpha\text{-}Fe_2O_3$), якобітом (Mn, Fe_2O_4), а також порожньою породою: кварцем і вуглецевим пилом (9,8-12,2%). Встановлено, що вміст в марганецьвмісному пилу оксидів лужних металів становить Na_2O (1,2-1,4%) і K_2O (3,03-5,4%). Виходячи з встановлених характеристик, сухий аспіраційний пил змішувати зі зневодненими шламами мокрого очищення колошникового газу і піддавати суміш огрудкуванню, а обкотиші використовувати при виплавці феросилікомарганцю.

Порівняно низький вміст в пилу оксидів Na_2O і K_2O при виплавці феромарганцю в закритих печах РКЗ-63, РКГ-63 на АТ НЗФ обумовлено, в

основному, значною глибиною ванн печей і відповідним розміром фільтруючого шару шихти, а також застосуванням під час проведення досліджень авторами [120] експериментів з використанням марганцевих концентратів з меншою кількістю порожньої породи, яка містить лужні оксиди (табл. 5.9).

Таблиця 5.9

Хімічний склад нікопольських оксидних марганцевих концентратів для виплавки марганцевих феросплавів

Концентрат	Масова частка інгредієнтів, %											
	MnO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	S	Fe ₂ O ₃	BaO	впп
Окисний I сорт	44,0	13,7	3,2	1,3	1,5	1,0	0,4	0,44	0,2	1,9	0,4	14,2
Окисний ІБ сорт	42,0	15,4	3,3	1,4	1,7	1,2	0,4	0,44	0,19	2,2	0,1	14,5
Окисний II сорт	36,8	20,7	3,9	1,8	1,7	1,5	0,4	0,44	0,21	2,0	0,3	15,2

З залученням в шихту для виплавки феросилікомарганцю агломерату, виробленого на БЗАФ з використанням в аглошихту марганцевого концентрату високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу відпрацьованого шламонакопичувача, вміст оксидів Na₂O і K₂O істотно підвищився і, головним чином за рахунок пилу з печі, що виплавляє феросилікомарганець з використанням пиломарганецькоковових обкотишів.

5.3.4 Розробка апаратурно-технологічної схеми процесу виробництва пиломарганецькоковових обкотишів на АТ ЗФЗ

На підставі результатів проведених досліджень по вибору раціональних режимів отримання обкотишів на АТ «ЗФЗ» і проекту інституту «Діпросталь» споруджено відділення для виробництва обкотишів з використанням марганецьвмісного пилу, уловленого в рукавних тканинних фільтрах, і некондиційного коксового дріб'язку. Розробка передбачала створення інфраструктури для транспортування пилу від сухих газоочисток у відділення

одержання обкотишів, у якому встановлено два тарілчастих гранулятора діаметром 3 м. У відділенні огрудкування виробляють два види обкотишів, склад і назви яких пилококсове «ОПК» і коксопилове «ОКП» залежать від співвідношення кількості марганцевої пилу і коксового дріб'язку. Зі збільшенням одиничної наважки шихти для обкотишів ОПК від 200 до 700 кг підвищується відповідну кількість марганецьвмісного пилу і коксового дріб'язку при постійному відношенні пил: коксовий дріб'язок 3: 1 (табл. 5.10).

Таблиця 5.10

Склад наважок компонентів шихти при отриманні пилококскових обкотишів ОПК (чисельник) і ОКП (знаменник)

Найменування	Загальна наважка шихти, кг					
	200	300	400	500	600	700
Марганецьвмісний пил	<u>150</u>	<u>225</u>	<u>300</u>	<u>375</u>	<u>450</u>	<u>525</u>
	100	150	200	250	300	350
Коксовий дріб'язок вологістю 14%	<u>50</u>	<u>75</u>	<u>100</u>	<u>125</u>	<u>150</u>	<u>175</u>
	100	150	200	250	300	350
Кількість води	<u>20-22</u>	<u>28-30</u>	<u>40-45</u>	<u>50-60</u>	<u>60-65</u>	<u>65-70</u>
	20	25	40	50	60	65

При отриманні обкотишів ОКП встановлюється співвідношення пил: коксовий дріб'язок, яке дорівнює 1: 1.

Гранулятори знаходяться в постійній експлуатації та працюють в безперервному режимі, а шихта може подаватися на таріль безперервно або періодично. На відміну від технології окатування залізо- і марганцеворудних концентратів з обов'язковим використанням в'язучого, пиломарганцеві і коксопиломарганцеві обкотиші, як зазначалося вище, у відділенні огрудкування АТ «ЗФЗ» отримують без використання будь-якого сполучного. Формування обкотишів досягається зволоженням шихти на тарелі за рахунок наявності в марганецьвмісному пилу оксидів (силікатів) лужних металів (натрію і калію) з подальшою природною сушкою обкотишів [117].

Діаметр обкотишів регулюється положенням зони зволоження матеріалу на тарелі. При необхідності отримання гранул більшого розміру зону зволоження зміщують до центру тарелі, а меншого розміру - до її борту. Змочування матеріалу, що огрудковується, на тарелі в певній зоні забезпечується фокусуванням форсунки до відповідних зон, а також кількістю води (~ 10%), що подається за допомогою форсунки (табл. 5.10).

Отримані обкотиші при їх накопиченні на грануляторі, пересипаються через край і потрапляють на стрічковий транспортер, потім в стрічковий ковшовий елеватор, звідки пересипається на вібраційний грохот ГВ-6. Після просіювання утворюються дві фракції: товарна 5-25 мм для використання в складі шихти для виплавки феросилікомарганцю і 0-5 мм - просип, який з-під вібраційного грохоту стрічковим конвейєром повертається в гранулятор. Обкотиші після просівання знаходяться в підвісному бункері, де в природних умовах проходять сушку до вологості 3%, а потім транспортуються в пічні бункери печі №8 (цеху №1) для подшихтовки їх при виплавці феросилікомарганцю.

В результаті впровадження розробленої технології отримання обкотишів із суміші пилу сухих газоочисток і коксового дріб'язку і відповідного технологічного устаткування вперше на АТ «ЗФЗ» реалізована науково-технологічна задача - уловлювання, очищення пилогазоповітряних утворень, отримання обкотишів без використання в'язучого і їх утилізація при виплавці феросилікомарганцю. В результаті викиди марганецьвмісного пилу в повітряний простір скорочені, а утилізація пилококових обкотишів підвищує корисне використання марганцю і коксового дріб'язку.

5.4 Дослідження надходження і розподілу оксидів лужних металів між продуктами виплавки марганцевих феросплавів на АТ ЗФЗ при використанні в шихті пиломарганецькокових обкотишів

Виплавка феросилікомарганцю в рудовідновлювальних електропечах в умовах АТ «ЗФЗ» з використанням пиломарганецькокових обкотишів з підвищеним вмістом оксидів лужних металів Na_2O і K_2O виявила ряд особливостей в режимах роботи печей через підвищений вміст лужних оксидів. Знизилася експлуатаційна стійкість передньої стінки ванни печі і «розмивання» матеріалу вогнетривкого конусу (глина+електродна маса), яким закривають отвір льотки після кожного випуску марганцевих феросплавів і шлаку. Через 1-1,5 години після закриття льотки конусом вогнетривкого матеріалу з'являється протікання в'язкої шлаколужної маси, яка при роботі печі без обкотишів в колишні роки не утворювалася і, природно, не досліджувалася [120].

Попереднє визначення речового складу цієї в'язкої текучої маси показало, що вона містить до 25-30% суми оксидів $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ при істотно більшому вмісті K_2O в порівнянні з Na_2O . З огляду на необхідність зупинки печі для ремонту вуглецевої ванни печі в області льотки, а також утилізації одержуваних пиломарганецькокових обкотишів (12000т/рік) [120, 121], актуальним завданням стало проведення матеріального балансу оксидів K_2O і Na_2O , що надходять з вихідними матеріалами, і їх розподілу на основних стадіях виплавки марганцевих феросплавів. В період проведення матеріального балансу на АТ ЗФЗ працювали 23 феросплавні печі (цеху 1, 2 і 3), в яких виплавляються марганцеві феросплави і які обладнані установками газоочисток з рукавними фільтрами і імпульсною продувкою [120]. Продуктивність кожного з чотирьох автономних фільтрів (по одному на 2 печі) складає 400 тис. $\text{м}^3/\text{год}$ по газоповітряній суміші при розрідженні під зондом печі 6 Па.

Попередніми дослідженнями встановлено істотну відмінність у матеріальному і гранулометричному складі уловленого пилу і марганцевих концентратів. Відмінність полягає, перш за все, в тому, що марганцевмісний пил практично від усіх печей, що виплавляють марганцеві феросплави, має надмірно високий вміст оксидів K_2O і Na_2O , в кілька разів перевищує їх вміст у вихідній марганцеворудній сировині [122] і золі відновлювачів [123].

Таблиця 5.11

Хімічний склад нікопольських марганцевих концентратів, імпортої марганцевої руди

Найменування	Вміст компонентів, % за масою						
	Mn	MnO ₂	MnO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
1	2	3	4	5	6	7	8
Окисний I сорту	44,0	48,3	17,4	13,7	3,2	1,3	1,5
Окисний II сорту	42	46	16,7	15,4	3,3	1,4	1,7
Окисний III сорту	36,8	38,5	16,2	20,7	3,9	1,8	1,7
Карбонатний I сорту	31,0	19,3	24,3	19,2	7,3	1,5	2,5
Австралійська руда	-	-	-	-	-	-	-
Шлак марганцевий переробний ШМП78	39,1	-	40	28,6	7,6	2,4	39

продовження табл. 5.11

Вміст компонентів, % за масою						(P/Mn) · 10 ⁴
Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	BaO	P	впп	
9	10	11	12	13	14	15
1,9	0,4	1,0	0,4	0,19	14,2	44
2,2	0,4	1,2	0,1	0,19	14,5	45
2,6	0,4	1,5	0,3	0,19	15,2	52
-	0,08	0,13	-	-	-	-
0,71	0,9	2,79	-	0,015	-	5

Експериментально виявлено, що завдяки наявності оксидів лужних металів, марганцевий пил в суміші з коксовим дріб'язком після зволоження огрудковується без додавання будь-якого в'язучого. Ця особливість пилу проявилася і при виготовленні пиломарганецькокових обкотишів. Освоєння промислового виробництва обкотишів в спорудженому відділенні обгрудкуванні пилококових сумішей практично вирішило задачу.

В період проведення матеріального балансу оксидів K_2O і Na_2O і їх розподілу між металевою, шлаковою і газовою фазами в складі шихти використовували традиційні компоненти: марганцеві концентрати першого, першого Б і другого сортів та вторинні марганцевовмісні матеріали (табл. 5.12). З даних табл. 5.11 випливає, що відношення $(\%Na_2O + \%K_2O)/(\%Mn)$ зі зниженням марганцю в концентратах з 44,0 до 36,8% відношення $(K_2O + Na_2O)/Mn$ підвищується від 0,03 для концентрату 1-го сорту до 0,0516 для концентрату III сорту або на 72%.

При складанні матеріального балансу оксидів Na_2O і K_2O в даній роботі використовували дані хімічного складу всіх вихідних шихтових матеріалів і продуктів плавки феромарганцю ФМн78Б, переробного марганцевого шлаку ШМП-78, феросилікомарганцю з різним вмістом фосфору МнС17Р 30 (0,30% Р), МнС17Р 35 (0,35% Р), МнС17Р 50 (0,50% Р), низьковуглецевого феромарганцю ФМн88 і металевого марганцю Мн96. Феросилікомарганець з більш низьким вмістом фосфору (0,30% і 0,35%) виплавляли при подшихтовці передільного марганцевого шлаку (ШМП-78) (0,015% Р) або австралійської руди (0,05% Р) [100,124-126]. У переробному шлаку ШМП-78 вміст Na_2O (0,90%) і K_2O (2,79%) істотно вище, а модуль $(\%ЛЗМ)/(\%Mn)$ майже в 2-3 рази вище, ніж у вихідних окисних марганцевих концентратах (див. табл. 5.11). Зведені дані про вміст оксидів Na_2O і K_2O в початкових шихтових матеріалах і продуктах плавки феросилікомарганцю і феромарганцю наведені в табл. 5.12.

Як показав аналіз даних табл. 5.13, значний вміст оксидів $(K_2O + Na_2O)$ (14,1...17,5%) знаходиться в пилу з печей, що виплавляють феросилікомарганець, та ще більший вміст (22...23%) – з відкритих печей (цеху 2 і 3), що виплавляють високовуглецевий феромарганець.

Вміст оксидів лужних металів в пиломарганецькокових обкотишах становить від 16,44 до 18,55% при 13,43 ... 15,9% K_2O .

Таблиця 5.12

Вміст K_2O і Na_2O в початкових шихтових матеріалах і продуктах плавки марганцевих феросплавів на АТ ЗФЗ

№№ пп	Найменування матеріалу	Масова частка, %			% K_2O /% Na_2O
		Na_2O	K_2O	$Na_2O + K_2O$	
1	Марганцева руда 1А (Австралія)	0,08	0,13	0,21	1,62
2	Марганцевий агломерат АМВ	0,28	2,0	2,28	7,14
3	Марганцевий концентрат 1с	0,4	1,0	1,4	2,5
4	Марганцевий концентрат 1БС	0,4	1,2	1,6	3,0
5	Марганцевий концентрат ІС	0,4	1,1	1,9	2,75
6	Марганцевий агломерат АМ2	0,49	2,0	2,49	4,08
7	Обкотиші ОПК	3,01-3,36	13,43-15,19	16,44-15,19	4,33-4,52
8	Зола коксу (14%)	-	-	3,2	
9	ШМП-78 при використанні ОПК, б.кг/баз.т.: 55 - 57 97	1,11-1,31 1,08-1,12	2,84-2,98 3,54-3,55	3,95-4,29 4,62-4,67	
10	Шлаки марганцеві переробний ШМП-78 (АМВ на Австралійській руді)	0,73	3,0	3,73	
11	Пил сухих газоочисток при виплавці феросплавів: феросилікомарганець МнС17 (цех № 1) Високовуглецевий феромарганець: ФМн78Б (цех № 2) ФМн78Б (цех № 3)	3,2 3,3 3,3	10,8-12,2 18,5 20,0	14,1-17,5 22,0 23,0	3,37-3,81 5,60 6,06

Якщо у вихідній марганцевій руді відношення $\%K_2O/\%Na_2O=2 \dots 3$, в пилу воно підвищується до 4,3 ... 4,6. Як зазначено вище,

феросилікомарганець зі зниженим вмістом фосфору виплавляється з підшихтовкою переробного марганцевого шлаку (ШМП-78), в складі якого до 2,79% суми $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ (див. табл. 5.12). Тому, зі збільшенням частки ШМП-78 в складі шихти для виплавки феросилікомарганцю вноситься більша кількість оксидів $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ на 1 т феросплавів (табл. 5.14).

З даних табл. 5.14 випливає, що сума оксидів $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, внесених ШМП-78 з шихтою для феросилікомарганцю, при зниженні вмісту в ньому фосфору з 0,50 до 0,35% і 0,30% підвищується з 18,3 до 58 і 64,5% відповідно. Ще одним джерелом надходження оксидів $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ є марганцевий концентрат II сорту. Частка його в балансі до статті приходу цих оксидів тим більше, чим вище питома витрата концентрату на 1 тону феросилікомарганцю. Кокс зі вмістом 14% золи вносить оксидів $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ в залежності від його питомої витрати від 2 кг (2,5%) при витраті 443 кг на 1 т феросилікомарганцю до 1,72 кг (2,9%) при витраті 385 кг/т.

При виплавці високовуглецевого феромарганцю ФМн78Б (вміст фосфору 0,6%) в шихті використовували марганцевий концентрат I і II сорту і донецький антрацит (зола 14,5%) [124]. Оскільки поряд з ФМн78Б отримують переробний марганцевий шлак (на 1 т ФМн78Б) вихід шлаку становить 1120 кг/баз.т.), оксиди $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ концентруються в переробному шлаку, внаслідок чого сума цих оксидів досягає 3,0%. Частка оксидів $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, внесених з марганцевим концентратом I сорту при його витраті 2246 кг/т сплаву, становить 62,1%, а з концентратом II сорту при витраті 479 кг/т - 14,0%. У період проведення дослідження в шихту для виплавки ФМн78Б використовували невелику кількість пиломарганецькокових обкотишів, з якими надходило до 16,3 кг оксидів $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ або 20,3%.

Таким чином, основним джерелом надходження оксидів $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ при виплавці феросилікомарганцю є марганцевий концентрат II сорту і шлак ШМП-78. Зі збільшенням питомої витрати ШМП-78 на підшихтовці його з метою зниження вмісту фосфору в феросилікомарганцю підвищується частка

внесених оксидів $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$. При виплавці феромарганцю з використанням пиломарганецькоковових обкотишів з ними вноситься оксидів $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 80,2кг/т феромарганцю або 20,3%.

Таблиця 5.13

Внесення лужних оксидів ($\%\text{Na}_2\text{O}+\%\text{K}_2\text{O}$) з шихтових матеріалів при виплавці феросилікомарганцю з добавками в шихту ШМП-78 та виплавки вуглецевого феромарганцю ФМн78Б і розподіл цих оксидів між продуктами плавки

№№ п/п	Вихідні шихтові матеріали	вид феросплаву							
		МnС17Р30		МnС17Р35		МnС17Р50		ФМn78Б	
		Вноситься %Na ₂ O+%K ₂ O							
		кг	%	кг	%	кг	%	кг	%
1	Марганцевий концентрат ІІ з	18,7	23,6	22,8	31,8	24,5	40,8	-	-
	витрата, кг/баз.т.	1200	-	1287	-	-	-	-	-
2	Шлаки марганцеві переробний ШМП-78	51,0	64,5	42,0	58,5	11,0	18,3	-	-
	витрата, кг/баз.т.	1377	-	1126	-	295	-	-	-
3	Скрати сплаву (шлаковая фаза 70%)	7,0	8,8	4,8	6,7	4,7	7,8	-	-
	витрата, кг/баз.т.	214	-	145	-	-	-	-	-
4	Шлако-металева суміш ФС2	0,4	0,6	0,26	0,4	0,58	0,7	-	-
	витрата, кг/баз.т.	80,9	-	90,2	-	-	-	-	-
5	Кокс (зола 14%)	2,0	2,5	1,9	2,6	1,72	2,9	1,3	1,8
	витрата коксу, кг/баз.т.	443	-	423	-	385	-	-	-
6	агломерат АМ2	-	-	-	-	14,9	24,8	-	-
	витрата, кг/баз.т.	-	-	-	-	652	-	-	-
7	Пило-ковсові обкотиші (ОПК)	-	-	-	-	1,4	2,3	16,3	20,3
	витрата, кг/баз.т.	-	-	-	-	7,7	-	5,7	-
8	Шлако-металева суміш МНС	-	-	-	-	1,2	2,1	-	-
	витрата, кг/баз.т.	-	-	-	-	39,0	-	-	-
9	Марганцевий концентрат Іс	-	-	-	-	-	-	49,8	62,1
	витрата, кг/баз.т.	-	-	-	-	-	-	2246	-
10	Марганцевий концентрат ІБс	-	-	-	-	-	-	11,2	14,0
	витрата, кг/баз.т.	-	-	-	-	-	-	479	-
11	Антрацит (зола 14,5%)	-	-	-	-	-	-	1,4	1,8
	витрата антрациту, кг/баз.т.	-	-	-	-	-	-	168	-
Всього вноситься Na ₂ O і K ₂ O		79.1	100	71.8	100	60.0	100	80.2	100

Представляє теоретичний і практичний інтерес аналіз розподілу оксидів $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ між продуктами виплавки феросилікомарганцю і феромарганцю ФМн78Б (табл. 5.14).

Найбільша кількість оксидів $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ переходить в відвальний шлак виплавки феросилікомарганцю. Частка оксидів $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ з відвальним шлаком тим вище, чим менше використовується в шихті переробного шлаку. Так, при виплавці сплаву МнС17Р50 частка оксидів, що переходять у відвальний шлак, склала 72,3%, в разі отримання сплаву МнС17Р30 - 46,8% або на 35,2% менше.

Таблиця 5.14

Розподіл оксидів лужних металів ($\%\text{Na}_2\text{O}+\%\text{K}_2\text{O}$) між продуктами плавки марганцевих феросплавів МнС17 з різним вмістом фосфору, ФМн78Б, відвальним шлаком і марганецьвмісним пилом

Продукти плавки марганцевих феросплавів	Вид феросплаву							
	МнС17Р30		МнС17Р35		МнС17Р50		ФМн78Б	
	Вноситься (%Na ₂ O+%K ₂ O)							
	кг	%	кг	%	кг	%	кг	%
Відвальний шлак МнС17 отримано шлаку, кг/баз.т.	48,8 998	59,1 -	45,7 983	63,6 -	43,4 934	72,3 -	- -	- -
Шлаки марганцеві: переробний ШМП-78 отримано ШМП-78, кг/баз.т.	- -	- -	- -	- -	- -	- -	63,3 +1123	78,9 -
Пил сухої газоочистки отримано пилу, кг/баз.т.	2,8 17,4	3,5 -	3,0 19,0	4,2 -	3,0 19,0	5,0 -	13,0 0,145	16,2 -
Шлами від виплавки МнС17 (сухі) отримано шламів, кг / Б.Т.	5,9 62,0	7,5 -	5,9 62,5	8,2 -	6,1 -	19,2 -	- -	- -
Сумарний вихід оксидів (Na ₂ O і K ₂ O)	55,5	70,2	54,6	76,0	52,2	87,5	76,3	95,1
Розбіжність	23,6	29,8	17,2	24,0	7,8	12,5	3,9	4,9

Однією з причин зниження частки оксидів лужних металів, що переходять у відвальний шлак в разі використання в шихті ШМП-78, є

природа їх хімічного зв'язку в силікатах [111]. Переважне випаровування силікатів калію у порівнянні з силікатами натрію обумовлено меншим значенням ентальпії випаровування $K_2O \cdot nSiO_2$.

Парціальний тиск пари $Na_{(газ)}$ над розплавами системи Na_2O-SiO_2 при 1423 К за даними мас-спектрометричних досліджень [111] наведені нижче:

Склад розплаву, % мол. Na_2O	0,50	0,40	0,22	0,06
Парціальний тиск пари $Na_{(газ)} \cdot 10^3$ мм рт.ст.	20,0	7,3	1,73	0,30

За даними мас-спектрометричного дослідження термодинамічних властивостей розплавів силікатів системи $Na_2O - SiO_2$ в діапазоні температур 1103-1719 К в концентраційному інтервалі 19,5-61,0 мол. % Na_2O в мас-спектрах насичення пара виявлені іони Na^+ , Na_2O^+ , NaO^+ і O^{2+} , що утворюються в результаті іонізації газоподібних молекул [122].

В системі $K_2O - SiO_2$ утворюється ряд сполук: $K_2O \cdot SiO_2$ ($t_{пл}$ 1249 К), $K_2O \cdot 2SiO_2$ ($t_{пл}$ 1318 К) і $K_2O \cdot 4SiO_2$ ($t_{пл}$ 1043 К). У мас-спектрах випаровування $K_2O \cdot 4SiO_2$ в області температур 1333-1538 К з вуглецевих камер виявлений $K_{(газ)}$ і $O_{2(газ)}$. Теплота випаровування $K_2O \cdot 4SiO_2$ $\Delta H_{исп}^0 = 142$ кДж/моль нижче, ніж силікату натрію $Na_2O \cdot 4SiO_2$ $\Delta H_{исп}^0$ (-361,7 кДж/моль) [111].

При виплавці високовуглецевого феромарганцю ФМн78Б у відкритих електричних печах потужністю 7 МВ·А в переробний марганцевий шлак переходить оксидів лужних металів 78,9% і в пил сухої газоочистки 16,2%. З огляду на це, хімічний склад вихідних шихтових матеріалів і продуктів плавки марганцевих феросплавів змінювалися в часі, при складанні балансу оксидів Na_2O+K_2O розбіжність склала для різних сплавів 7...29,8% при виплавці феросилікомарганцю і 3,9...4,9% при виплавці вуглецевого феромарганцю ФМн78Б.

Таким чином, аналіз даних матеріального балансу оксидів Na_2O+K_2O при виплавці марганцевих феросплавів показав, що переважна більшість цих

оксидів надходить з марганцевими концентратами. Причому при виплавці феромарганцю ФМн78Б з використанням вихідних марганцевих концентратів до 78,9% оксидів лужних металів переходять в переробний шлак ШМП-78. Використання шлаку ШМП-78 для підшихтовки при виплавці феросилікомарганцю супроводжується підвищенням кількості оксидів ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$), які поступають зі шлаком, і супроводжується збільшенням кількості $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ в відвальному шлаці при меншій частині ульоту з сухим пилом: 2,8% при виплавці сплаву МнС17Р30 проти 5% при виплавці МнС17Р50. Використання пиломарганецькокових обкотишів при виплавці феромарганцю ФМн78Б призводить до підвищення частки внесених з ним оксидів $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$. Через низький вміст $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ в австралійській руді і при невеликій кількості її підшихтовки, руда не чинила суттєвого впливу на вміст $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ в шлаку.

5.5 Вплив збагачених оксидами K_2O і Na_2O марганецьвмісних пічних шлаків на експлуатаційну стійкість вуглецевої футерівки феросилікомарганцевих печей АТ 3Ф3

5.5.1 Основні положення технології виплавки феросилікомарганцю на АТ 3Ф3 з використанням агломерату АМ-2 БЗАФ

Феросилікомарганець (ДСТУ 3548-97) виплавляється на АТ 3Ф3 в рудовідновних круглих закритих електропечах, обладнаних пічними трансформаторами одиничною потужністю від 16,5 до 27 МВ·А. Ванни печей футеруються вуглецевими блоками. В якості шихтових матеріалів застосовуються марганцеві концентрати вищих сортів, агломерат АМ-2 (БЗАФ), агломерат АМН-2 (НЗФ), імпортна марганцева низькофосфориста руда, овручський або васильківський кварцити і кокс-горішок.

Продуктами плавки є: стандартний по хімічного складу феросилікомарганець (базова марка МнС17), відвальний шлак (% мас.): 48-50

SiO_2 , 12-15 MnO , 10-20 CaO , 1,5-3,0 MgO , 4-6 Al_2O_3 , 0,5-0,7 S , 0,003 P ; колошниковий газ (80-85% CO). Кратність шлаку становить 1,1-1,2. Корисне використання марганцю залежить від багатопараметричної якості застосовуваних марганецьвмісних компонентів шихти і знаходиться в інтервалі 78-82%. Вміст марганцю в відвальному шлаку близький до динамічної рівноваги (10-12%).

Поряд з втратами марганцю зі шлаком у вигляді силікатних мінеральних фаз, а також «корольків» феросилікомарганцю, певна частина марганцю виноситься з ванни печі з колошниковим газом і аспіраційними газами від багатьох джерел: виплавки, випуску і розливання феросилікомарганцю. За даними досліджень, виконаних в даній роботі, пил сухого газоочищення з рукавних фільтрів має наступний склад (% мас.):

MnO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	BaO	Fe_2O_3	P_2O_5	Na_2O	K_2O
24,2- 28,6	21,6- 23,5	4,2- 4,5	0,7- 2,2	0,7- 2,2	0,7- 0,8	2,6- 3,1	0,9- 1,0	5,1- 5,3	8,0- 10,2

Для підвищення корисного використання марганцю під керівництвом і безпосередньою участю автора дисертаційної роботи розроблена і реалізована технологія отримання обкотишів з уловленого рукавними фільтрами пилу і дрібних фракцій коксикі і використання обкотишів в шихті для виплавки феросилікомарганцю. У ході досліджень впливу обкотишів на хід процесу і техніко-економічні показники виплавки феросилікомарганцю проявилось явище, яке не проявлялось чітко при виплавці без обкотишів.

Сутність цього явища полягає в просочуванні через бічну футеровку в найбільш теплонапруженому льоточному вузлі ванни печі вязкотекучої маси невідомого раніше хімічного складу і властивості. З метою вивчення хімічного складу цієї маси розроблена методика проведення хімічного аналізу, що зажадало істотного хіміко-аналітичного дослідження, оскільки збагачені K_2O і Na_2O проби при витримці на повітрі швидко гідратувались, перетворюючись в тістоподібну в'язку масу.

5.5.2 Кристалохімічний аналіз сполук в системах калій - графіт і натрій - графіт

В якості робочої гіпотези висунуто припущення, суть якого полягає в наступному. При підвищенні вмісту Na_2O і K_2O в пічному шлаку досягається «критичний» стан шлакової системи, що приводить до полімеризації кремнезему з розшаруванням спочатку гомогенного рідкого шлаку на дві рідини Ж_1 і Ж_2 різного складу, що розрізняються щільністю, в'язкістю і іншими властивостями. Верхній шар рідини Ж_1 з великим вмістом Na_2O і K_2O характеризується високою активністю по відношенню до вуглецевої футерівки феросплавної печі. У ретроспективних роботах кафедри електрометалургії НМетАУ було встановлено, що оксиди, карбонати істотно інтенсифікують процес відновлення оксидів марганцю [122]. Відновлюваний на межі шлак - вуглецевий блок футерівки калій (натрій) впроваджується в кристалічну решітку вуглецю. Калій, відновлений з рідких шлаків виплавки марганцевих феросплавів вуглецевотермічним способом, може взаємодіяти з кристалічною решіткою графіту з утворенням шаруватих з'єднань KC_n ($n = 4, 8, 16, 24, 36, 40, 48, 60$)

Калій, який проникає між шарами кристалічної решітки, змінює межплощинну відстань гексагональної решітки графіту [127, 128]:

З'єднання	KC_{60}	KC_{48}	KC_{36}	KC_{24}	KC_8
a , нм	0,245	0,245	0,245	0,245	0,491
c , нм	1,884	3,098	1,212	1,754	2,164

Кристалічна решітка графіту гексагонального типу має $a=0,24612\text{нм}$, $c=0,677079\text{нм}$ [128]. Утворення шаруватих сполук супроводжується розбуханням графіту внаслідок розсування шарів. Енергія зв'язку між шарами гексагонального графіту дорівнює $16,751\text{ Дж/моль}$ при 1115°C , а між атомами вуглецю C-C $167,6\text{ Дж/моль}$ при 1118°C [128]. На відміну від калію отримання шаруватих сполук натрію з графітом утруднено: при температурах нижче 900°C утворення будь-яких з'єднань в системі C-Na не спостерігалось.

В роботі [129] повідомлялося про отримання шаруватого з'єднання NaC_{58} , а автори [130] синтезували шарувате з'єднання NaC_{64} (середня відстань між атомними шарами 0,35 нм).

5.5.3 Експериментальне дослідження компонентного складу

в'язкоплинної лужної силікатної маси

З метою визначення хімічного складу в'язкоплинної маси і розподілу оксидів K_2O і Na_2O між основним шлаком і другим рідким шаром лужної марганецьвмісної шлакової фази, збагаченої K_2O і Na_2O , були відібрані проби обох рідин - при випуску феросилікомарганцю та шлаку через лютку за звичайною технологією і другий рідині, яка просочується через вуглецеву бічну футерівку ванни. Проба основного пічного шлаку при кристалізації в сталевий ложці в перерізі мала зональне забарвлення; зовнішня зона - фіолетова, а внутрішня - сіро-зелена, характерна для шлаку феросилікомарганцю. Збагачена K_2O і Na_2O друга рідина після охолодження була твердою, але через кілька годин при витримці на повітрі перетворювалася в лужну в'язку масу через гідратацію [100] з'єднань лужних металів.

Результати повного хімічного аналізу проб представлені в табл. 5.15. Слід зазначити, що через часткову гідратацію проби окисна її частина склала 65%. У нижньому рядку табл. 5.15 наведено хімічний склад проби в перерахунку на суху речовину. При надходженні з шихтою більшої кількості оксидів K_2O і Na_2O в разі використання обкотишів умови для формування другої рідини з високим вмістом K_2O і Na_2O стають більш сприятливими.

Можна вважати, що основна кількість пічного шлаку з підвищеним вмістом K_2O і Na_2O , так і лужна рідина відповідальні (хоча і в різному ступені) за хімічну ерозію вуглецевих блоків футерування передньої стінки ванни печі і в зоні льоточного вузла. Часті ремонти передньої стінки футерівки обумовлені ще і тим, що ця зона знаходиться, як зазначено вище,

на близькій відстані від льоточного вузла ванни печі, внаслідок чого при випуску феросилікомарганцю та шлаку через одну льотку створюються напружені температурно-ерозійні умови роботи цього відповідального вузла футерування ванни печі.

Таблиця 5.15

Хімічні склади пічного шлаку феросилікомарганцю
і збагаченої оксидами K_2O і Na_2O другої шлакової фази

Найменування проби	Вміст компонентів							
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	Na_2O	K_2O	SO_3
Шлаки фіолетового кольору	51,9	8,2	10,4	3,7	15,9	2,0	8,3	1,25
Шлаки сіро-зеленого кольору	52,1	8,5	10,5	3,7	15,4	2,1	8,3	1,20
Шлаки усередненого складу	52,3	8,6	10,8	3,75	15,9	2,2	8,4	1,4
Друга фаза, збагачена K_2O і Na_2O	26,1	1,2	3,0	1,0	3,9	12,6	9,7	0,5
Те ж на суху речовину	40,5	4,9	6,9	2,8	10,0	19,9	14,9	0,8

З метою з'ясування та підтвердження можливості утворення в шлаку феросилікомарганцевої печі двох змішуючих рідин різних складів в роботі проведено аналіз даних експериментальних і теоретичних досліджень про мало вивченому явищі для шлакових систем з вмістом підвищеної кількості оксидів лужних металів і розшарування рідких шлаків на дві рідини різного складу і, так званого, розриву змішуваності розплавів.

У фундаментальній науковій монографії «Фізична хімія силікатів» [109] наведені відомості про раніш мало відомі фізико-хімічні дослідження про змішуваність (незмішуваність) в області силікатних систем промислових шлаків. Для приватної системи закис заліза - фторид кальцію характерна широка область незмішуваності, яка закінчується в потрібний критичній точці при додаванні CaO і SiO_2 . В системі сульфід марганцю - метасилікат марганцю (MnS - $MnSiO_3$) дослідники спостерігали незмішуваність двох рідин при $1230^\circ C$ в інтервалі концентрації MnS 13-40% [109]. Відповідне

розшарування з утворенням двох рідин в системі $\text{CaS} - \text{CaSiO}_2$ було виявлено при вмісті CaS в межах від 12 до 40%.

При аналізі явища розриву змішуваності шлакової оксидної системи при виплавці феросилікомарганцю особливий інтерес представляє робота [131] та [15], в яких наводяться дані про розрив змішуваності розплавів в системі $\text{Na}_2\text{O} - \text{MnO} - \text{SiO}_2$. У зразках, загартованих двох розплавів, що існували при 1200°C , виділені окремо і проаналізовані два шари. Встановлено, що зовнішній шар мав хімічний склад: 10% Na_2O , 41,5% MnO і 48,5% SiO_2 , а внутрішній - 4% Na_2O , 50,4% MnO і 45,6% SiO_2 .

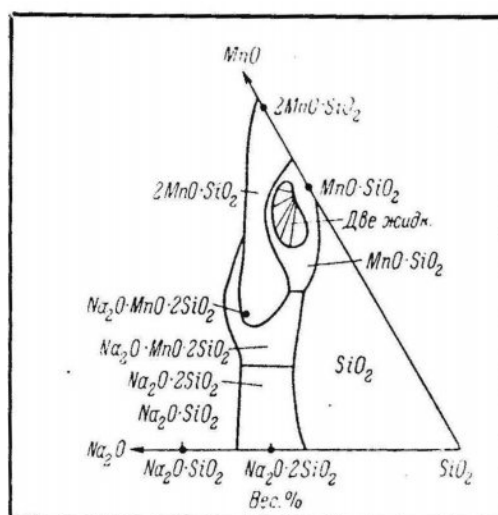


Рисунок. 5.10. Поверхня ліквідусу багатой кремнеземом частини системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{MnO}-\text{SiO}_2$. Область незмішуваності двох рідин показана для 1200°C (по Хею з співробітниками) [132]

За даними роботи [132] розрив змішуваності для цієї системи має межу при температурах вище $1300-1350^\circ\text{C}$. Ймовірно, що для фізико-хімічного обґрунтування процесу розриву змішуваності можна залучити знання про особливості монотектичного перетворення в металевих і оксидних системах [133]. В цій системі утворюється хімічне потрійне з'єднання $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MnO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (25% Na_2O ; 27,63% MnO ; 46,69% SiO_2), яке плавиться з розкладанням на тефроїт ($2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$) і рідину. Область незмішуваності розташовується в

концентраційному полі родоніту $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$. Область існування двох рідин і п'яти конод показу на рис. 5.10.

Особливістю і, разом з тим, відмінністю монотектичного від більш відомого евтектичного перетворення є утворення при температурі монотектичного перетворення рідини з утворенням рідини іншого хімічного складу і твердої фази. При евтектичному перетворенні рідина перетворюється в дві тверді фази. Виходячи з цього положення, ймовірно, що сформувався в ванні печі рідкий шлак з високим вмістом Na_2O і K_2O , який потім зазнає монотектичного перетворення з утворенням рідини нового складу і твердої фази. Візуально шар рідини, збагачений оксидами лужних металів, при випуску феросилікомарганцю та шлаку через одну лютку не виявляється, мабуть тому, що щільність шару Ж_1 менше щільності другого шару Ж_2 . Тому, перебуваючи в положенні верхнього шару, рідина Ж_1 може виходити з печі не при кожному випуску феросилікомарганцю та нижнього розплаву Ж_2 більшої щільності з небезпечним накопиченням розплаву Ж_1 у ванні печі.

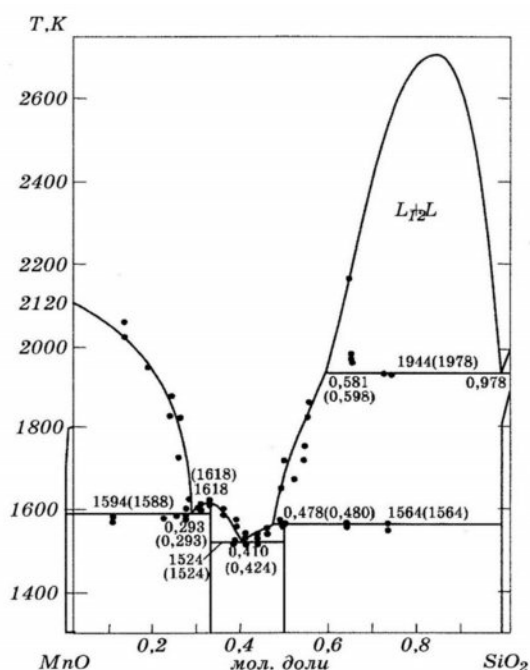


Рисунок 5.11. Діаграма стану системи $\text{MnO} - \text{SiO}_2$: лінії - розрахунок, точки - експериментальні дані; координати без дужок - розрахунки, в дужках - дані [134]

Таким чином, аналіз явища не смесимості двох рідин (марганецьсілікатних розплавів, що позначаються на бінарних діаграмах стану L_1 і L_2 (Рис. 5.11)) в кремнеземистій концентраційно-температурній області вище м про нотектичеської ізотерми (1944 К бінарної системи $MnO - SiO_2$) показав, що, як це впливає з роботи А.І.Зайцева і Б.М.Могутнова [134], безпосередньо пов'язане з процесом полімеризацій кремнезему і величиною про з зв про в зв про з т і другого оксиду. Саме основність силікатного розплаву визначає інтенсивність його взаємодії з кремнеземом. Якісно і кількісно ця взаємодія описується за допомогою моделі з використанням відповідних характеристик тідо комплексо утворювача [134].

Висновки по розділу 5.

1. Узагальнені і проаналізовані дані, отримані комп'ютерним моделюванням термодинамічної рівноваги фаз в дев'ятикомпонентній системі з програмованою зміною температури в інтервалі 1550-1800°C, слід характеризувати і оцінювати як результати моделювання, які є продуктом суто термодинамічного розрахунку, оскільки програмою моделювання не враховується вплив ряду факторів якось: винесення продуктів реакцій із зони печі, градієнт температур або термодинаміка процесу. Тому отримані закономірності слід розглядати як теоретичні межі, ніж реальне значення процесів виплавки феросилікомарганцю.

Таким чином, в аспекті термодинаміки процесу можна рекомендувати температури (1600°C), коли досягаються раціональні, економічно обгрунтовані вилучення марганцю і кремнію в феросилікомарганець, оскільки в реальному процесі ці показники будуть обмежені технічними і економічними умовами (одиничною потужністю феросплавних печей), раціональними електричними режимами, якістю шихтових матеріалів, тарифами на електроенергію та ін.).

2. Узагальнені та проаналізовані дані про сучасний стан вирішення проблемного завдання виробництва феросилікомарганцю з залученням в шихту пиломарганецькокових обкотишів, як вторинного матеріалу, що підвищує корисне витягання марганцю, але привносить і підвищує вміст у складі шлаків оксидів лужних металів, що негативно впливають на експлуатаційну стійкість вуглецевої футеровки печі.

3. Математичною обробкою експериментальних даних марганецьвмісних силікатних шлакових систем отримані рівняння залежності натурального логарифма в'язкості від температури і обчисленим значенням енергії активації в'язкої течії пічного шлаку виплавки феросилікомарганцю та модельних шлакових систем з різним вмістом оксидів лужних металів і глинозему. Для шлаків виплавки феросилікомарганцю без застосування пиломарганецькокових обкотишів і модельних марганецьвмісних силікатних шлакових систем з різним вмістом оксидів лужних металів і глинозему отримана залежність енергії активації в'язкої течії шлаків від лужно-глиноземного модуля.

4. Для досліджених шлаків феросилікомарганцю підтверджена можливість застосування правила Мейера-Нелдель про лінійну залежність натурального логарифма предекспоненціальний множника (рівняння Я.І. Френкеля) від енергії активації в'язкої течії шлаків. Результати дослідження можуть застосовуватися для вдосконалення технології використання пиломарганецькокових обкотишів також при виплавці високовуглецевого феромарганцю і передільного малофосфорістого марганцевого шлаку.

Матеріали розділу опубліковані в роботах:[71], [76], [98], [99], [100],[109], [112], [116], [117], [118], [120], [124], [125], [126]

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Представлена загальна характеристика Покровського родовища марганцевої руди на рудоносних ділянках АТ ПГЗК; узагальнені та проаналізовані дані про геолого-мінералогічну будову рудних шарів осадочного родовища марганцевої оксидної руди, надана виробнича потужність видобування відкритим способом марганцевої оксидної руди на семи кар'єрах, позначених на ситуаційному плані АТ ПГЗК. Узагальнені та проаналізовані дані щодо виробничої потужності споруджених нині діючих збагачувальних фабрик: Олександрівська (ОЗФ), Богданівська збагачувально-агломераційна (БЗАФ) і Чкалівська (ЧЗФ). Проектна продуктивність фабрик по збагаченню сирової марганцевої руди характеризується даними (в тис. т/рік): 860 (ОЗФ), 400 (БЗАФ) і 5200 (ЧЗФ). Наведено динаміку видобутку марганцевої руди і виробництва товарних концентратів на збагачувальних фабриках за чинною гравітаційно-магнітною схемою збагачення сирової руди, промпродуктів і шламів поточної переробки сирової руди.

2. Розглянуто постадійний процес принципової і якісно-кількісної схем збагачення видобутої (сирової) марганцевої оксидної руди за гравітаційно-магнітною схемою з отриманням валового безсортного марганцевого оксидного концентрату ($\gamma = 40,36\%$, $\beta = 39,50\%$ і $\varepsilon = 67,95\%$), і після його розсортування концентратів 1, 1 Б сортів і II сорту, а також якості і вихід концентратів 2-го сорту ВМС промпродуктів і шламів ($\gamma = 1,45\%$, $\beta = 26,25\%$ і $\varepsilon = 1,62\%$). При цьому вихід відвальних шламів становить $\gamma = 59,64\%$ з вмістом у них марганцю $\beta = 12,61\%$ і $\varepsilon = 32,05\%$. Проаналізовано проектні дані щодо місткості шламонакопичувачів і фактичні дані про динаміку заповнення шламонакопичувачів «Криві Луки» (укладено 63, 4 млн. т шламу, 12,81% Mn) і «ЧЗФ» (65,7 млн. т, 11,19% Mn). Час до повного заповнення вільної місткості шламонакопичувачів «Криві Луки» становить 5,6 років і «ЧЗФ» 5,05 років, що вимагає проведення проектних робіт і спорудження нових шламонакопичувачів або підвищення, при можливості, обсягів діючих.

3. Розроблено та обговорено програмовані завдання проведення теоретичного обґрунтування і вибору раціональних параметрів агломерації марганцевих концентратів з використанням в складі аглошихти концентратів ВММС шламу, а також дослідно-промислового освоєння в умовах БЗАФ АТ ПГЗК і цеху агломерації АТ НЗФ виробництва марганцевого агломерату з застосуванням тонкозернистих концентратів ВММС шламу. Сформульовані і обговорені завдання теоретичного обґрунтування, дослідно-промислового освоєння і масштабного впровадження виробництва на АТ НЗФ і АТ ЗФЗ марганцевих феросплавів з використанням в складі шихтових матеріалів агломерату АМ-2. Сформульовані підходи до вирішення екологічних завдань шляхом докорінної модернізації агломераційної машини та агломераційного обладнання аглофабрики БЗАФ.

4. Виконано аналіз інформаційного ресурсу даних про закономірності фізичних явищ і процесів кінетики високоградієнтної магнітної сепарації слабомагнітних промпродуктів збагачення сирової марганцевої руди і ВММС шламів відпрацьованих шламонакопичувачів. Проаналізовано дані щодо класифікацію фізичних властивостей мінералів на основі значень питомої магнітної сприйнятливості, а також сил, що виникають в силовому полі збагачувального апарату: розділяючих активних сил, пасивних сил, не пов'язаних з полем сепаратора і дисипативних сил.

5. Розглянуто загальні науково обґрунтовані підходи до кількісного опису одночасно протікаючих перетворень і перенесення маси при ВММС слабомагнітних мінералів на основі термодинамічної рівноваги і виявлені відповідні закономірності. Проаналізовано основні положення наукового підходу до вирішення завдання ВММС слабомагнітних руд, що полягає в розробці і отриманні аналітичних закономірностей, які описують за допомогою системи диференціальних рівнянь кінетику магнітної сепарації слабомагнітних матеріалів з різною магнітною сприйнятливістю, магнітною проникністю і іншими факторами.

6. Проаналізовано розроблену математично-фізичну модель високоградієнтної магнітної сепарації і виведену систему диференціальних рівнянь кінетики ВММС слабомагнітних матеріалів на основі балансу векторної системи всіх основних сил, що діють на частинки речовини: магнітної, гравітаційної, сили гідравлічного опору руху частинки і сили інерції.

7. Проведено аналіз даних щодо магнітної властивості стехіометричних кисневих хімічних з'єднань марганцю, рудних оксидних, гідрооксидних і карбонатних мінералів марганцю – питомої магнітної сприйнятливості, однієї з важливих магнітних характеристик марганцевих мінералів при ВММС шламу. Відзначено, що за показниками питомої магнітної сприйнятливості проаналізовані оксидні сполуки марганцю і рудні мінерали марганцю відносяться до групи парамагнетиків. Приведено теоретичні передумови і виконано експериментальні дослідження магнітної сприйнятливості марганцевих концентратів, отриманих за діючою гравітаційно-магнітною схемою збагачення марганцевої сирової руди і концентрату ВММС шламу відпрацьованого шламонакопичувача.

8. Виконано рентгеноструктурне дослідження мінерального складу представницьких зразків марганцевих окисних і карбонатного концентратів, вироблених збагачувальними фабриками АТ ПГЗК в точу чеслі в концентрату, вперше одержуваного за інноваційною технологією ВММС шламу відпрацьованого шламонакопичувача. Проаналізовано формульні склади рудних марганцевих мінералів окисної і карбонатної руд Покровського родовища, підтверджено різноманіття в рудах складних за хімічним складом, кристалічною структурою безводних і гідратованих мінералів марганцю і асоціатої порожньої породи. Із застосуванням рентгенівського дифрактометра ДРОН-2 отримані дифрактограми представницьких зразків марганцевих оксидних концентратів, карбонатного концентрату, агломерату сорту АМ-2, з використанням в аглошихті

карбонатного концентрату. 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.

9. Виконано порівняльне дослідження кристалоструктурних параметрів β - MnO_2 (піролюзита) океанічних залізомарганцевих конкрецій і β - MnO_2 (піролюзита) оксидної марганцевої руди Покровського родовища. Підтверджено рівні значення міжплощинних відстаней піролюзита океанічних конкрецій та материкової руди Покровського родовища. Із застосуванням електронного мікроскопа «SUPRA» з приставкою РСМА виконаний мікроаналіз тонкої структури рудних марганцевих мінералів і супутніх їм мінералів порожньої породи марганцевого концентрату, одержуваного методом ВММС шламу відпрацьованого шламонакопичувача. Виявлено особливості хімічного і гранулометричного складів марганцевих концентратів 2-сорту, які виробляються за технологією високоінтенсивної магнітної сепарації шламу відпрацьованого шламонакопичувача.

10. Узагальнені та проаналізовані результати досліджень термічних характеристик безводного оксиду MnO_2 , отримані із застосуванням дериватографа ОД-102 в інтервалі температур до 1000°C . Розглянуто схеми термічної дисоціації чистого оксиду MnO_2 при нагріванні до 1000°C (1991 г.). Відзначено, що термічна дисоціація α - MnO_2 при підвищенні температури від 500°C до 1000°C супроводжується втратою маси (кисню) з перетворенням α - MnO_2 в нестехіометричний оксид γ - $\text{MnO}_{1,75}$ при 370°C і дисоціацію його при 450°C з утворенням нестехіометричного оксиду α - $\text{Mn}_2\text{O}_{3,44}$, далі β - $\text{Mn}_2\text{O}_{2,96}$ (640°C), η - $\text{Mn}_2\text{O}_{2,9}$ (700°C) і γ - $\text{Mn}_3\text{O}_{3,732}$ (1000°C).

Таким чином, результати термо-аналітичних характеристик марганцевих оксидних, карбонатних концентратів, в тому числі і концентрату високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу відпрацьованого

шламонакопичувача, в поєднанні з даними рентгеноструктурного аналізу, РСМА, ІЧ-спектроскопії, розглядаються як складові частини загального наукового підходу до розробки теоретичних передумов для створення і дослідно-промислового освоєння технології одержання марганцю з концентратів мокрої магнітної сепарації шламу для виробництва марганцевого агломерату АМ-2 з використанням тонкозернистого концентрату класу крупності 10-1 мм і 1-0 мм

11. Виконано моделювання термодинамічної рівноваги фаз при взаємодії марганцевих концентратів в складі аглошихти промислового агломерату АМ-2 виробництва БЗАФ АТ ОГЗК. Обґрунтовано характеристики фаз, прийнятих для моделювання термодинамічної рівноваги їх: «рідка фаза», монооксид (фаза твердих розчинів), «олівінова фаза» твердих розчинів ортосілікатів, «тетраедричних фаз» «нормальної» і «зверненої» шпінелі. При моделюванні термодинамічної рівноваги фаз за хімічним складом агломерату сорту АМ-2 (БЗАФ) встановлено відсутність розпаду «олівінової фази» (типу гаусманіта). В «олівіновій фазі» провідними є ортосілікати: Mn_2SiO_4 , MnCaSiO_4 , MnMgSiO_4 . Співвідношення «олівінова фаза» і «монооксидна фаза» набагато більше ($\sim 10:1$), ніж для вихідної аглошихти ($\sim 2:1$). Експериментальним дослідженням розподілу елементів між мінеральними фазами агломерату АМ-2 за допомогою РСМА показано, що основні фази за своїм хімічним складом добре відповідають передбаченим термодинамічним розрахунком (олівінова, монооксидна і рідка фази).

12. Підвищення температури зразків агломерату від 900 до 1300°C супроводжується зміною кількості відповідних фаз: «рідкої фази» від 1,31 до 2,14% (тобто на 76,32%); «монооксидної фази» від 6,45 до 8,33%; «олівінової фази» від 80,37 до 79,5%; «тетраедричної фази» від 6,40 до 4,74%.

13. Здійснена багатопланова програма модернізації агломашини, агломераційного обладнання та пилогазоочисних установок БЗАФ, що дозволило забезпечити підвищення продуктивності агломашини і якості

одержуваного агломерату. Модернізація технічного оснащення агломераційної фабрики є науково-технічною передумовою для організації виробництва марганцевого агломерату АМ-2 із застосуванням в складі аглошихти дрібнозернистого концентрату класу крупності 1-0 мм, який одержують високоінтенсивною мокрою магнітною сепарацією (ВММС) шламів відпрацьованих шламонакопичувачів. Проведені дослідно-промислові роботи по вдосконаленню технологічного процесу отримання марганцевого агломерату в умовах модернізованої БЗАФ забезпечують підвищення якості агломерату, збільшення продуктивності агломашини і вирішення проблемних завдань охорони навколишнього середовища.

14. Вперше в умовах діючої БЗАФ розроблена і пройшла дослідно-промислові випробування технологія отримання марганцевого агломерату з застосуванням на стадіях змішування і огрудкування в складі традиційних марганцевих концентратів до 55% зернистого концентрату класу крупності 1-0 мм збагачення шламів шламонакопичувача і суміші вуглецьлужного реагенту 50 кг/т аглошихти. Металургійна якість дослідного марганцевого агломерату отриманих промислових партій за змістом марганцю і механічної міцності (понад 76%) повністю відповідає ТУ 13.2-00190928-003: 2010. Промислове освоєння агломерату марки АМ-2 із залученням концентрату УМЗ «-1 мм», сприяє розширенню сировинної бази виробництва марганцевого агломерату, зниженню питомої витрати видобуваної з надр марганцевої руди і енергетичних витрат в наскрізний гірничо-металургійній технології виробництва марганцевих концентратів і агломерату.

15. Техніко-економічний аналіз результатів дослідно-промислового великотоннажного виробництва марганцевого агломерату на БЗАФ АТ ПГЗК з залученням 50% тонкозернистого марганцевого концентрату 2-го сорту УМЗ 0-1 мм показав, що собівартість агломерату збільшується на 2,3% в основному за рахунок більшого питомої витрати коксика.

16. Проведено в аглоцеху АТ НЗФ дослідно-промислове освоєння і впровадження технології виробництва марганцевого агломерату АМНВ-2М з використанням в складі аглошихти концентрату ВММС крупності 1-0 мм виробництва БЗАФ. Максимальний обсяг виробництва МФШ на печі №11 (при використовуваній потужності печі 16 МВт) становить 10500 баз.т/міс. Підвищення потужності печі РКЗ-23 обмежена технічними характеристиками пічних трансформаторів. Техніко-економічні показники виплавки МФШ з застосуванням агломерату АМНВ-2М: вміст марганцю не менше 39%, фосфору не більше 0,030%, витяг марганцю 84,8%, наскрізний витяг марганцю 98,5%, питома витрата електроенергії 1015 кВт · год/баз.т МФШ. В період з 2012 по 2017 роки на АТ НЗФ було відвантажено 264,4 тис.тон концентрату ВММС шламу відпрацьованого шламонакопичувача для виробництва в умовах аглоцеху АТ НЗФ марганцевого агломерату АМНВ-2М для виплавки переробного марганцевого мало фосфористого шлаку. Основні положення розробленої технології виробництва марганцевого агломерату марки АМ з використанням концентрату ВММС шламу введено до технологічної інструкції промислового виробництва агломерату ТІ 1-26/17 на БЗАФ ПГЗК на термін до 2024р.

17. Узагальнені і проаналізовані отримані комп'ютерним моделюванням термодинамічної рівноваги фаз в дев'ятикомпонентній системі з програмованою зміною температури в інтервалі 1550-1800°C, слід характеризувати і оцінювати як результати моделювання, які є продуктом суто термодинамічного розрахунка. Отримані закономірності слід розглядати як теоретичні межі, ніж реальне значення процесів виплавки феросилікомарганцю. Таким чином, в аспекті термодинаміки процесу можна рекомендувати температури (1600°C), коли досягаються раціональні, економічно обгрунтовані вилучення марганцю і кремнію в феросилікомарганець, оскільки в реальному процесі ці показники будуть обмежені технічними і економічними умовами (одиначною потужністю

феросплавних печей), раціональними електричними режимами , якістю шихтових матеріалів, тарифами на електроенергію та ін.).

18. Узагальнені та проаналізовані дані про сучасний стан вирішення проблемного завдання виробництва феросилікомарганцю з залученням в шихту пиломарганецькокових обкотишів, як вторинного матеріалу, що підвищує корисне витягання марганцю, але привносить і підвищує вміст у складі шлаків оксидів лужних металів, що негативно впливають на експлуатаційну стійкість вуглецевої футеровки печі.

19. Математичною обробкою експериментальних даних марганецьвмісних силікатних шлакових систем отримані рівняння залежності натурального логарифма в'язкості від температури і обчисленим значенням енергії активації в'язкої течії пічного шлаку виплавки феросилікомарганцю та модельних шлакових систем з різним вмістом оксидів лужних металів і глинозему. Для шлаків виплавки феросилікомарганцю без застосування пиломарганецькокових обкотишів і модельних марганецьвмісних силікатних шлакових систем з різним вмістом оксидів лужних металів і глинозему отримана залежність енергії активації в'язкої течії шлаків від лужно-глиноземного модуля. Для досліджених шлаків феросилікомарганцю підтверджена можливість застосування правила Мейера-Нелдель про лінійну залежність натурального логарифма предекспоненціальний множника (рівняння Я.І. Френкеля) від енергії активації в'язкої течії шлаків. Результати дослідження можуть застосовуватися для вдосконалення технології використання пиломарганецькокових обкотишів також при виплавці високовуглецевого феромарганцю і передільного малофосфорістого марганцевого шлаку.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Никопольский марганцево-рудный бассейн / Главный редактор А.Г.Бетехтин. – М.: Недра, 1964 – 535 с.
2. С.П. Шуваев, В.И. Бондарец, Л.А. Куцевол, М.И. Гасик. Разработка и промышленное освоение технологии производства марганцевого агломерата с применением в аглошихте концентрата обогащения шламов с отработанных шламохранилищ ПАО ОГОК // Металлургическая и горнорудная промышленность. - 2016. - № 2. - С. 59-67.
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. Гасик М.И. Марганец. – М.: Metallurgia. – 1992. 608 с.
5. Рой С. Месторождения марганца / Пер. с англ. М.: Мир, 1986. – 520 с.
6. Грязнов В.И. Генезис марганцевых руд Никопольского бассейна и методика прогнозирования морских осадочных месторождений марганца //Марганцевые месторождения СССР. Наука, 1967. – С. 135 – 136.
7. Страхов Н.М. Типы накоплений марганца в современных водоемах и их значение для познания марганцеворудного процесса // Литология и полезные ископаемые. 1965, № 4. С. 18 – 50.
8. Гасик М.И., Кучер А.Г., Хитрик С.И. К вопросу о природе фосфора в марганцевых рудах // Metallurgia и коксохимия. Вып. 3. Киев: Техника, 1966. – С. 44 – 58.
9. Шнюков Е.Ф. Марганцеворудні епохи в геологічній історії України // Геол. журн. – 1961. – 21. випуск 6. – С. 83 – 89.
10. Шнюков Е.Ф. Об Ингулецком марганцевом месторождении // Геология рудных месторождений. – № 2. – С. 132 – 136.

11. Кармазин В.И. Обогащение руд черных металлов. – М.: Недра. – 1982. – 216 с.
12. Кармазин В.В., Кармазин В.И. Магнитные и электрические методы обогащения. – М.: Недра. – 1988. – 304 с.
13. J.Watson Theory of capture of particles in magnetic high-intensity filters. IEEE Trans.Mag., MAG-11, 1975, p.1597
14. Мостыка Ю.С. Кинетика мокрой высокоградиентной магнитной сепарации // Збагачення корисних копалин. – Наук.-техн. збірник НГУ. – 2003. – Випуск № 18 (59). – С. 118–129.
15. Мостыка Ю.С. Развитие научных основ кинетики мокрой высокоградиентной магнитной сепарации слабомагнитных руд. – Автореферат диссертации на соискание научной степени докт. техн. наук. – Днепропетровск. – НГУ. – 2005. – 35 с
16. Хейфец Л.И., Брун Е.Б. Теоретические основы химической кинетики // 1987. – т. 21. - № 2. – С. 191–214.
17. Слеттери Дж. Теории переноса, импульса, энергии и массы в сложных средах. Пер. с англ. М.: 1978.
18. Хейфец Л.И., Брун Е.Б. Макрокинетика. Статья в Химической энциклопедии. М.: Изд-во «Советская энциклопедия». 1990, т. 2. С. 631–633.
19. Фомин Я.И. Технология обогащения марганцевых руд. – М.: Недра. – 1987. – 247 с.
20. Чукуров П.М. Марганца оксиды. Статья в «Химической энциклопедии». М.: Изд-во «Советская энциклопедия». – 1990. – Т. 2. – С. 649 – 650
21. Дорфман Я.Г. Парамагнетизм. Статья в «Физическом энциклопедическом словаре». – М.: Советская энциклопедия. – 1983. – С. 517 – 518.
22. Дорфман Я.Г. Диамагнетизм и химическая связь. М.: Изд-во физ.-мат. лит. 1961. – 231 с.

23. Маленков Г.Г. Вода / Г.Г.Маленков, С.В. Яковлев, В.А.Гладков
Статья в «Химической энциклопедии»-М. 1988.-Т.1, С.394-397

24. Гасик М.И., Поляков О.И., Зубов В.Л., Пилов П.И., Мостыка Ю.С., Шутов В.Ю., Куцин В.С., Дедов Ю.Б. Теоретические и экспериментальные исследования магнитных свойств промышленного ферросиликомарганца // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2012. - № 5. – С. 18 – 22.

25. Шуваев С.П., Гасик М.И., Пилов П.И., Мостыка Ю.С., Шутов В.Ю., Гребенюк Л.З. Анализ процесса и технологических параметров кинетики мокрой высокоградиентной магнитной сепарации шламов обогащения марганцевых руд и отработанных шламонакопителей //Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2017, № 1– С.30-35

26. Шуваев С.П., Бондарец В.И., Куцевол Л.Л., Гасик М.И. Разработка промышленное освоение технологии производства марганцевого агломерата с применением в аглошихте концентрата обогащения шламов с отработанных шламохранилищ ПАО ОГОК // Металлургическая и горнорудная промышленность. 2016. № 2. – С.59 – 67.

27. Интенсификация процесса магнитно-гравитационного обогащения в градиентных магнитных полях Опалев А.С., Бирюков В.В., 8 Конгресс обогатителей стран СНГ, Москва, Сборник материалов,Т.2.М.: МИСиС, 2011 .С.26-29

28. Пат. України № 13601, МПК В03С 1/10 Магнитный сепаратор /Гребенюк Л.З.; Мостика Ю.С.; Мостика А.Ю.; Шутов В.Ю.; опубл. 17.04.2006, Бюл. №4.

29. Патент України №31671, МПК В03С 1/00 Магнитный валковый сепаратор /Мостика Ю.С., Шутов В.Ю., Мостика А.Ю., опубл. 25.04.2008, Бюл. №8.

30. Современные магнитные технологии в обогащении и защите оборудования на обогатительных фабриках. Тупиков Д.Ю.,Котунов С.В. 8

Конгресс обогатителей стран СНГ, Москва, Сборник материалов, Т.2. М.: МИСиС. 2011. С. 96-99

31. Рентгеноструктурний аналіз. Фізичний енциклопедичний словник. - М.: «Радянська енциклопедія». - 1983. - С. 639-642.

32. С.П. Шуваев, М.И. Гасик, А.В. Жаданос, А.С. Сальников, Ю.Н. Бортников. Рентгеноспектральный микроанализ химсостава структурных фаз марганцевого концентрата высокоинтенсивной магнитной сепарации шлама отработанного шламонакопителя // Теория и практика металлургии. – 2017. – № 1-2 – с. 13-17.

33. 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.

34. 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 національний технічний університет». м. Кривий Ріг, 24-26 травня 2017 р., С. 384.

35. 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. (**Index Copernicus, Ulrich**).

36. Рентгеноструктурный анализ. Физический энциклопедический словарь. – М.: «Советская энциклопедия». – 1983. – С.639-642.

37. Штрюбель Г., Циммер З.Х. Мінералогічний словник: Пер. з нім. - М.: Недра. - 1987. - 494 с.
38. Тасіц П.Б. Виділення фосфатів з шламів промивання окисних марганцевих руд Нікопольського родовища / П.Б.Тасіц, Г.М.Струева, М.Н.Кіселева // Праці інституту «Механобрчермет». «Збагачення і окискування руд чорних металів». Випуск 11. - М.: Недра. - 1970. - С. 148-152.
39. Поляков О.І. Дослідження кристаллоструктурної перетворень фосфорита Малокамишеватського родовища методами термо-гравіметричного і рентгеноструктурного аналізів / О.І.Поляков, А.Ю.Пройдак, М.І.Гасик // Металургійна та гірничорудна промисловість. - 2009. - № 3. - С. 78 - 83
40. Пройдак А.Ю., Поляков О.І., Гасик М.І. Дослідження кристалів-структурних перетворень фосфорита Малакамишеватського родовища методом гравіметричного і рентгеноструктурного аналізів // Металургійна та гірничорудна промисловість - 2009. - № 4 - С. 32-35.
41. Козлов В.А., Угрюмова Л.Є., Бобир О.В. Термічний розклад MnO_2 в присутності V_2O_5 / Тези доповідей V Всесоюзної наради «Металургія марганцю». 10-12 вересня 1991 г. С. 46-47. НЗФ (м Нікополь), АН СРСР, мати ім. А.А.Байкова.
42. Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. М.: Металлургиздат. 1956. – 515 с.
43. Ефименко Г.Г., Гиммельфарб А.А., Левченко В.Е. Металлургия чугуна. М.: Металлургия, 1978. – 479 с.
44. Ефименко Г.Г. и др. Оптимизация температурно-газового режима работы зажигательного горна агломашины // Металлургическая и горнорудная промышленность. 1975, № 5. С.
45. Ефименко Г.Г., Каракаш А.И., Ковалев Д.А. Получение прочного агломерата путем изменения состава жидкой фазы по высоте

спекаемого слоя // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 1970, № 6. С.

46. Хитрик С.И., Гасик М.И. Электроферросплавная промышленность / В кн. Развитие черной металлургии в Украинской ССР. К.: Наукова думка. 1980. – 518 с.

47. Хитрик С.И., Гасик М.И., Кучер А.Г. Получение низкофосфористых марганцевых концентратов. Киев: Техника, 1969. – 200 с.

48. Хитрик С.И., Гасик М.И., Кучер А.Г. Электрометаллургия марганцевых ферросплавов. Киев: Техника, 1971. – 186 с.

49. Хитрик С.И. Кинетика процессов термической диссоциации природных рудных образцов марганцевых минералов / С.И.Хитрик, Ю.В.Беликов, Л.П.Палюх, Ю.П.Пашков // Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. Под науч. ред. С.Т.Ростовцева и М.И.Гасика. М.: Наука. 1977. – С. 112–116.

50. Тарасов П.В. Основные закономерности сопротивления и газопроницаемости зернистого слоя / П.В.Тарасов. *Сталь*, 2006. № 3. – С. 12–15.

51. Коротич В.И. Газодинамика агломерационного процесса / В.И.Коротич, В.П.Пузанов. – М.: Металлургия. 1969. – 208 с.

52. Майстренко Е.В., Шаповалов Н.А. Промышленные испытания технологии использования поверхностно-активного вещества при окомковании аглошихты: *Сетев. электр. журн.* 2015, 3, № 1. С. 3–11.

53. Фролов А.Ю., Полоцкий Л.И. Трехмерная математическая (динамическая) модель агломерационного процесса. Часть I и часть II // *Металлург.* – 2015. № 1. – С. 27–31.

54. Герасимов Л.К., Дружинин Г.М., Хамматов И.М., Спирин Н.А. Подогрев агломерационной шихты на ленте как способ уменьшения расхода топлива и содержания мелочи в агломерате // *Сталь*, 2015. № 3. – С. 20–24.

55. Сигов Л.А. Горение углерода при агломерации / А.А.Сигов, В.А.Шурхал // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 1960. – № 12. – С. 23–30.
56. Фролов А.Ю. Теплотехнические процессы агломерации / Ю.А.Фролов // Сталь. 2003. № 12. – С. 10–12.
57. Опыт проектирования обогатительных, агломерационных и окомковательно-обжиговых фабрик. Материалы расширенного пленума НТС института «Механобр» под ред. В.И.Фадеева и М.И.Ушакова. – Ленинград: Ин-т «Механобр», 1961. – 326 с.
58. Фролов Ю.А., Конопляник В.В., Исаенко Г.Е. Анализ процессов сушки, конденсации и газодинамики слоя в начальный период агломерации // Сталь, 2008. № 6. – С. 5–13.
59. Фролов Ю.А. Теплотехнические аспекты начального периода агломерации // Сталь, 2004. № 1. – С. 2–10.
60. Теплотехника окускования железорудного сырья / С.Г.Братчиков, Ю.А.Бегман, Я.Л.Белоцерковский и др. – М.: Металлургия, 1970. – 344 с.
61. Братчиков С.Г. К расчету температуры поверхности горящих кусочков твердого топлива при агломерации / С.Г.Братчиков // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1968 - № 8. – С. 24–29.
62. Фролов Ю.А., Полоцкий Л.И., Каплун Л.И. Анализ охлаждения агломерата на линейном охладителе // Сталь, 2017. № 2. – С. 2–9.
63. Umadevi T., Brahmacharyuku A. etai. Влияние скорости фронта горения на производительность агломашины, качество и микроструктуру железорудного агломерата // Irinmak and Steelmak. 2014, 41. N 6. – p. 410–417 (англ.) (РЖМ. 15.09 – 15.В.31).
64. Гамина Д.Р., Дружков В.Г., Паныхев А.А., Иванов А.Н. Обзор и анализ математических моделей производительности агломерационных машин // Теория и технология металлургического производства. – 2014. № 2. – С. 20 – 28. РЖМ 2015 (реф. 15.07 – 8.47).

65. Цкитишвили Э.О., Зубенко В.М., Кукуй Д.Н., Туник О.А., Ванин А.А. // Черная металлургия. 2012. № 3. – С. 33– 36.

66. Медведевских А.О., Лошкарев А.Н. Компьютерное моделирование газодинамического зажигательного горна со сводовым отоплением конструкции ОАО «ВНИИМТ // РЖМ. 15-17 – 15.В.60.

67. Вяткин А.А., Дмитриева Е.Г., Калугин Я.И., Малыгин А.В. Рециркуляция пылегазовых выбросов агломерационных процессов: технологические и экологические аспекты // Черная металлургия. 2001. № 11. – С. 74–77.

68. Райдетилэгер И., Стясны Х., Хетлилингер и др. Система избирательной рекультиляции отходящих газов для агломерационных фабрик // Черная металлургия. 2012. Июль. – С. 28–34 (РЖМ 12.11 – 15В.45; 12.11 – 15В.46).

69. Грищенко С.Г., Гринев А.Ф., Тубольцев Л. Проблемные вопросы развития горно-металлургического комплекса Украины // Металлургическая и горнорудная промышленность. 2017, № 1. – С. 2–6.

70. Красников К.С., Шуваев С.П. Компьютерное моделирование влияния состава шихты и средней скорости движения воздуха на распределение температуры в слое. – Материалы Международной научно-технической конференции «Информационные технологии в металлургии и машиностроении» г. Днепр, НМетАУ, 28-30 марта 2017г., С. 39.

71. V.S. Kutsin, V.I. Olshansky, I.Yu. Filipov, Yu.V. Dedov, S.P. Shuvaev, M.I. Gasik. Manganese agglomerate production technology development and industrial implementation using concentrate of high-intensity wet magnetic separation of slag of the worn-out slag collector of the Ordzonikidze Ore Mining and Processing Integrated Plant // Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress, Edited by R.T. Jones&P. den Hoed, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25-28 February 2018 – p.p. 23-29.

72. Мостыка Ю.С. Развитие научных основ кинетики мокрой магнитной сепарации слабомагнитных руд: Автореф. дис. д-ра техн. наук. / Ю.С.Мостыка – Днепропетровск, НГУ, 2005 – 35 с.

73. В.С.Куцин, В.И.Ольшанский, С.П.Шуваев, М.И.Гасик. Разработка и промышленное освоение технологии производства марганцевого агломерата АМ-2 с вовлечением в аглошихту концентрата обогащения шламов отработанного шламонакопителя // Metallургическая и горнорудная промышленность. 2016. - № 6. – С. 8-14.

74. С.П. Шуваев, В.И. Бондарец, Л.А. Куцевол. Модернизация агломашины, агломерационного оборудования, совершенствование технологии производства марганцевого агломерата и внедрения новых пылеочистных установок на БОАФ // Metallургическая и горнорудная промышленность. - 2016. - № 1. - С. 34-39.

75. В.С.Куцин, В.И.Ольшанский, И.Ю.Филиппов, С.П.Шуваев, Ю.С.Пройдак. Разработка и освоение технологии производства малофосфористого марганцевого шлака из мелкодисперсного концентрата // Metallургическая и горнорудная промышленность. – 2016. - № 1. – С. 45-47.

76. В.В. Осипенко, В.Д. Осипенко, С.П. Шуваев, Ю.И. Коркодола. Разработка и внедрение новой технологии очистки отходящих газов при производстве марганцевого агломерата // Metallургическая и горнорудная промышленность. -2015. - №4. - С. 128 - 132.

77. Пат. 35188 А. Україна. МКИ С 22 С 33/100. Шихта для виплавки вуглецевого феромарганцю і переробного шлаку / В.О.Воронов, В.Ф.Полікарпов, С.П.Шуваєв, С.М.Корнієнко. Опубл. 15.03.2000. Бюл. №2.

78. Войтаник С.Т. Технология производства и качество агломерата из концентратов окисной марганцевой руды / С.Т.Войтаник, В.А.Куксенко, Д.А.Киссин // Metallургическая и горнорудная промышленность. – 1975. - № 3(93). – С. 22-27.

79. Куцин В.С. Разработка сквозной технологической схемы получения марганцевого магнезиального агломерата и выплавки ферросиликомарганца / В.С.Куцин, М.И.Гасик // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2011. - № 6. – С. 12–16.

80. Ганин Д.Р. Обзор и анализ математических моделей производительности агломерационных машин / Д.Р.Ганин, В.Г.Дружков, А.А.Панычев, А.Н.Шаповалова // *Теория и технология металлургического производства*. – 2014. - № 2. – С.20-28. (Металлургия, 2015. реф. 15.07 – 15В47).

81. Аронов С.Г. Гуминовые кислоты. Статья в Химической энциклопедии. Том 1. – М.: Изд-во Советская энциклопедия. 1988. – С. 618.

82. Куцевол Л.И. Об устойчивости минеральных ассоциаций в окисленных марганцевых рудах Никопольского месторождения / Л.И.Куцевол, П.А.Егоров // *Геология и геохимия минералов*. – М.: Наука, 1982. – С. 154-157.

83. Кармазин В.И., Ройзен И.Д. О путях использования бедных руд и шламов. – *Горный журнал*. 1966, № 8. – С. 66–68.

84. Величко Б.Ф. Металлургия марганца Украины / Б.Ф.Величко, В.А.Гаврилов, М.И.Гасик, С.Г.Грищенко [и др.]; под общей и научной редакцией акад. НАН Украины М.И.Гасика. - Киев: Техника, 1966. –472 с.

85. Балакирев В.Ф., Бархатов В.П., Голиков Ю.В., Майзель С.Г. Манганиты: Равновесные и нестабильные состояния. Екатеринбург: УрО РАН. 2000. – 397 с.

86. Казенас Е.К. Процессы испарения, диссоциации в оксидных системах и термодинамические характеристики газообразных оксидов. Диссертация докт. техн. наук. – М.: 1991. – 520 с.

87. Куцін В.С. Теоретичне узагальнення, дослідження та розробка ресурсо-енергоощадних процесів і технологій виробництва марганцевих феросплавів у високо потужних електропечах. Автореферат дисертації на

здобуття наукового ступеня доктора технічних наук. Дніпропетровськ, НМетАУ, 2012. – 36 с.

88. Куцин В.С. Электрические и технологические режимы выплавки крупнотоннажных марганцевых ферросплавов в высокоомощных электропечах: Монография /В.С.Куцин, О.И.Поляков, М.И.Гасик. – Днепропетровск: ИМП «Экономика», 2011. – 316 с.

89. Карпович А.Ф., Витюгин В.М. Влияние гуматов натрия на комкуемость маршалита // Известия Томского политехнического института: 1969, том 196. – С. 112–115.

90. Rumpf H. Grundlagen und Methoden der Granulation //Chemie – Ing. – Tech. – 1958. – N 3. – S. 30.

91. Балес А.А., Салыкин А.А. Влияние свойств жидкой фазы на прочность сырых окатышей // Окускование железных руд и концентратов. – Свердловск: Уралмеханобр, 1975. – С. 123–125.

92. Федоровский Н.В., Шанидзе Д.И. Агломерация железных руд. Киев: Техника, 1991.

93. Малышев В.П., Телешев К.Д., Нурмагабетова А.М. Разрушаемость и сохранность конгломератов. – Алматы: НИЦ «Фылым», 2003. – 336 с.

94. Зайцев А.И., Доброхотова Ж.В., Литвина А.Д., Могутнов Б.М. Термодинамические свойства фосфидов железа // Тезисы докладов на научно-технической конференции. Никополь. 1996. – С. 53.

95. Дашевский В.Я., Кашин В.И., Ракитина Н.И., Агеев М.С. Термодинамические свойства системы марганец – фосфор // Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. М.: Наука. 1997. – С. 48–53.

96. Гасик М.М. Физико-химические исследования и совершенствование электрометаллургического способа дефосфорации марганцевых концентратов // Metallurgia i koksohimiya. – 1995. – Выпуск 81. – С. 26–31.

97. Овчарук А.Н. Теоретические основы и технология производства марганцевых ферросплавов углеродотермическим процессом. Днепропетровск: Системные технологии. – 1997. – 106 с.

98. А.И.Михалев, А.Н.Овчарук, С.П.Шуваев, М.И.Гасик. Компьютерное моделирование термодинамики углеродовосстановительного процесса выплавки марганцевых ферросплавов в реальных условиях промышленного производства // Сучасні проблеми металургії. Наукові вісті. № 20. – 2017. – С. 43-54.

99. М.М. Гасик, М.И. Гасик. С.П. Шуваев. Моделирование термодинамического равновесия фаз комплексных оксидных систем в процессе агломерации марганцевых концентратов. // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2017. - № 3. – С. 22-28.

100. С.П. Шуваев, А.П. Кравченко, М.И. Гасик Исследование влияния обогащенных оксидами K_2O и Na_2O шлаков ферросиликомарганца на стойкость углеродистой футеровки ферросплавных печей // Металлургическая и горнорудная промышленность. -2005. - №1. - С. 17 - 19.(Scopus <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6508384576>).

101. Ткач Г.Д. Разработка и исследование технологии выплавки силикомарганца с использованием пегматита в закрытых электропечах большой мощности: Дисс. канд. техн. наук. – Днепропетровск, ДМетИ: 1976. – 205 с.

102. Садовский Н.Г. Исследование влияния Na_2O , K_2O , MgO , Al_2O_3 на вязкость и плавкость бесфосфористого марганцевого шлака / Н.Г. Садовский, Е.М. Стригачев, М.И. Гасик // Металлургия и коксохимия. – 1978. - С. 41–45.

103. Ткач Г.Д. Влияние окислов щелочных металлов на вязкость шлака при выплавке силикомарганца / Г.Д. Ткач, А.Г. Кучер, М.И. Гасик // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1976. – № 10. – С. 68–70.

104. Гасик М.И. Исследование процесса выплавки силикомарганца с использованием в шихту пегматита / М.И. Гасик, А.Г. Кучер, Г.Д. Ткач //

Восстановительные процессы в производстве ферросплавов. М.: Наука – 1977. – С. 192–195.

105. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Наука, 1975. – 592 с.

106. Малышев В.П. Вязкость расплавов цветных металлов в отображении концепции хаотизированных частиц / В.П. Малышев, А.М. Нурмагамбетова, Е.А. Оспанов // XVI International conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT 2007). Abstracts. V - Susdal – 2007. – S. 294–295.

107. Meyer W. Über die Beziehungen zwischen der Energiekonstanten ϵ under Mengenkonstanten α in der Lietwerts – Temperaturformel bei oxydischen Halbleitern / W. Meyer, H. Neldel // Z. für technische Physik. – 1937. – 18. – P. 588–593.

108. Gasik M.M. Multi-variation analysis and optimization of electrical conductivity of MnO-CaO-SiO₂ slags/ M.M. Gasik, M.I. Gasik // Proceeding of 12 th International ferroalloys congress (INFACON – XII). – Helsinki, Finland, 6–9 June 2010. – P. 537–545.

109. M.M. Gasik, M.I. Gasik, S.P. Shuvaev. Effect of high alkali content in ferrosilicomanganese slags on slag properties and on the destruction of furnace lining // Infacon XV: International Ferro-Alloys Congress, Edited by R.T. Jones&P. den Hoed, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Cape Town, 25-28 February 2018 – p.p. 1-6.

110. V.M. Goldschmidt. Geometrische Verteilungs-gesetze // Videnskapsselskapets – Skrifter, Matematiks - naturvidenskabelig Klasse, Christianis. № VII, 1926, 28.

111. Казенас Е.К. Термодинамика испарения двойных оксидов - М.: Наука, 2004. – 551 с.

112. С.П. Шуваев. М.М. Гасик, М.И. Гасик. Исследование закономерности изменения энергии активации вязкого течения

марганецсодержащих шлаковых систем выплавки ферросиликомарганца в зависимости от химсостава и температуры // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2017. - № 5. – С. 13-20.

113. Kracek F.C. *Journ. Phys. Chem.*, 36 – № 8, 1932 – p. 25–29.

114. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник [выпуск 3, тройные системы] / Н.А.Торопов, В.П.Борзаковский, В.В.Лапин, Н.Н.Курцева, А.И. Байкова – М. – Л.: Наука, 1972. – 545 с.

115. Рудовосстановительные электропечи и технология производства марганцевых ферросплавов. Под редакцией д.т.н. Куцина В.С. и акад. НАН Украины Гасика М.И. К 45-летию ОАО НЗФ. Авторы: В.С.Куцин, Б.Ф.Величко, М.И.Гасик, В.А.Гладких, А.Н.Овчарук, Ю.С.Пройдак, О.И.Поляков. – Днепропетровск, НМетАУ, 2011. – 508 с.

116. С.П.Шуваев, Ю.И.Коркодола, Л.Л.Куцевол, М.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 1. Характеристики производственных мощностей по добыче марганцевой руды и технологической схемы ее обогащения // *Экология и промышленность*. 2017. - № 1. - С. 13-20.

117. М.И. Гасик, С.П. Шуваев, В.В. Подвысоцкий, В.И. Батраков. Разработка технологии и оборудования для окомкования марганецсодержащей пыли сухих газоочисток ферросплавных печей с коксовой мелочью // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. - 2006. - №2. - С. 22 - 27.

118. С.П. Шуваев, Ю.И. Коркодола, Л.Л. Куцевол, М.И. Гасик, А.В. Жаданос. Комплексный анализ экологического воздействия производственной деятельности ПАО «ОГОК» на окружающую среду и разработка мероприятий по обеспечению дальнейшего устойчивого развития предприятия. Часть 2. Оценка эффективности мероприятий по сокращению

объема пылегазовых выбросов при производстве марганцевого агломерата на Богдановской обогатительной фабрике // Экология и промышленность. – 2017. - № 2. – С. 12-18.

119. Рогачов И.П., Овчарук А.Н. Вещественный состав марганецсодержащей пыли газоочисток аспирационных систем / И.П.Рогачов, А.Н.Овчарук // В сб. «Физико-химические исследования малоотходных процессов в электротермии». – М.: Наука, 1985. – С. 65–67.

120. С.П. Шуваев, М.И. Гасик, В.В. Подвысоцкий, В.И. Батраков. Исследование распределения оксидов Na_2O и K_2O между продуктами плавки при получении ферросиликомарганца и ферромарганца в рудовосстановительных электропечах // Metallургическая и горнорудная промышленность. -2005. - №6. - С. 20 - 24.

121. Белан В.Д., Подвысоцкий В.В., Черкасов Ю.М. Охрана окружающей среды на ОАО «ЗФЗ». – В сб. Сучасні проблеми металургії. Наукові праці. т. 6. – Днепропетровск: Системні технології, 2003. – С. 51–52.

122. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. – М.: СП Интермет Инжиниринг. 1999. – 764 с.

123. Белан В.Д., Голов Ю.А., Фишман А.П., Кураева И.П. Утилизация отходов производства на ОАО «ЗФЗ». – В сб. Сучасні проблеми металургії. Наукові праці. т. 6. – Днепропетровск: Системні технології, 2003. – С. 48–50.

124. А.П. Кравченко, С.П. Шуваев, М.И. Гасик Опытные промышленные исследования выплавки ферросиликомарганца с использованием в шихте нетрадиционных углеродистых восстановителей // Metallургическая и горнорудная промышленность. -2004. - № 3. - С. 41 - 44. (Scopus - <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6508384576>).

125. Пат. 36157А. Україна. МКИ С22С33/04. Спосіб виплавки ферросиликомарганцю. / В.О.Гаврилов, В.А.Воронов, С.П.Шуваєв, В.Ф.Полікарпов, С.М.Корнієнко, О.Є.Єнюков. Опубл. 16.04.2001. Бюл. №3.

126. С.П. Шуваев, Ю.И. Коркодол, Л.А. Куцевол, М.И. Гасик, А.В. Жаданос. Интегральная экологическая характеристика производства марганцевого агломерата на БОАФ и математическое моделирование распространения технологических и аспирационных пылегазовых выбросов в окружающую среду // СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ МЕТАЛУРГІЇ. Том 19, Випуск 1 (2016). НАУКОВІ ВІСТІ. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2016. – С. 215-225. (Index Copernicus, Ulrich).

127. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т 1 / Под общ. ред. Н.П.Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.: ил.

128. Костиков В.И. Графит. Статья в Химической энциклопедии. Том 1. С. 607.

129. Van der Marell // Physica.1980. V. 99. N 1. P. 101

130. Asher R.S., Wilson S.A. // Natura. 1956. V. 181. P. 409–410.

131. Hay R., P.T.Carter, S.K.Kaby, Journ. Soc. Glass Techn., 40, N 196, 429T, 1956.

132. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск третий. Тройные силикатные системы. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н., Бойкова А.И. Изд. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1972, 1–448.

133. Райнз Ф. Диаграммы фазовых равновесий в металлургии / Перев. с англ. – М.: Металлургиздат, 1960. – 376 с.

134. Зайцев А.И., Могутнов Б.М. Термодинамика силикатных расплавов системы $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ и $\text{MnO} - \text{SiO}_2$. Моделирование термодинамических свойств и расчет фазовых равновесий // Неорганические материалы. – 1977. – Т. 33. - № 8. – С. 975–984

ДОДАТКИ

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Технічний директор

АТ «ПОКРОВСЬКИЙ ГЗК»

В.І. Бондарець

_____ 2018 р.



АКТ

щодо актуальності теми і впровадження у виробництво в умовах
АТ «ПОКРОВСЬКИЙ ГЗК»
(ПОКРОВСЬКИЙ ГІРНИЧО-ЗБАГАЧУВАЛЬНИЙ КОМБІНАТ)
науково-технологічних розробок, узагальнених у кандидатської дисертації
голови правління АТ «ПОКРОВСЬКИЙ ГЗК»

ШУВАЄВА Сергія Павловича

**Розробка, освоєння і впровадження технології виробництва
марганцевого агломерату та марганцевих феросплавів з використанням
концентрату високоінтенсивної магнітної сепарації шламу**

Комісія у складі:

від АТ «ПОКРОВСЬКИЙ ГЗК»:

- головний інженер Коркодола Ю.І. (голова комісії);
- головний технолог Куцевол Л.Л.;
- начальник фінансово-економічного управління Сагайда Л.А.

від Національної металургійної академії України (НМетАУ):

- проректор з наукової роботи, докт. техн. наук, професор Пройдак Ю.С.;
- завідувач кафедри електрометалургії, академік НАН України, докт. техн. наук, професор Гасик М.І.;
- докт. техн. наук, професор каф. електрометалургії Гладких В.А.

склала цей акт щодо актуальності теми і впровадження у виробництво в умовах АТ «ПОКРОВСЬКИЙ ГЗК» отриманих у дисертації Шуваєва С.П. науково-технологічних, експериментальних результатів і дослідно-промислових розробок, які дозволили на основі узагальнення і всебічного

програмованого аналізу матеріалів впровадити у виробництво наведені далі заощаджувальні процеси і технології виробництва в умовах АТ «ПОКРОВСЬКИЙ ГЗК» марганцевих концентратів за розробленою проривною інноваційною технологією високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу відпрацьованих шламонакопичувачів, і на основі цього концентрату розробити і впровадити науково обґрунтовану заощаджувальну технологію виробництва марганцевого агломерату в умовах Богданівської збагачувальної агломераційної фабрики АТ «ПОКРОВСЬКИЙ ГЗК».

1. **Актуальність теми дисертаційної роботи** щодо широкого залучення у виробництво марганцевого концентрату розробленої технології високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу відпрацьованих шламонакопичувачів підтверджується на основі даних всебічного комплексного аналізу даних системного зменшення у період 2010–2016 р.р. видобутку, збагачення і виробництва марганцевих концентратів і марганцевого агломерату на БЗАФ, що підтверджується наведеними нижче даними:

Показники (фабрики ЧЗФ і АЗФ)	Роки							
	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Поступило руди на збагачення, тис. т	3542,6	1679,1	1338,6	2394,6	2328,1	2470,3	1691,3	2400,8
Випуск концентрату, тис. т	1356,0	618,6	486,9	867,5	845,1	844,3	575,4	862,3
Вилучення марганцю в концентраті, %	70	67,7	68,6	69,0	69,8	68,8	68,4	70,5
Вихід концентратів, %	38,3	36,8	36,4	36,2	36,3	34,1	34,0	35,9

2. Узагальнені і проаналізовані процеси принципіальної і якісно-кількісної схеми збагачення сирої руди по гравітаційно-магнітній схемі, вихід марганцевих концентратів, їх якість та відвального шламу до шламонакопичувачів «Криві Луки» (за складовано 63,4 млн. т шламу, 12,81 % Mn) і ЧЗФ (65,7 млн. т шламу, 11,19 % Mn). Згідно даних динаміки фактичного заповнення шламонакопичувачів, до повного їх заповнення шламами залишається 5,6 років, що підтверджує актуальність невідкладного залучення заскладованих шламів у виробництво товарних концентратів за

розробленою у дисертації високоінтенсивною мокрою магнітною сепарацією та марганцевого агломерату.

**Основні науково-технологічні розробки,
що виконані у дисертації і впроваджені у виробництво
в умовах АТ «ПОКРОВСЬКИЙ ГЗК»**

3. На підставі аналізу інформаційного ресурсу даних щодо фізичних явищ і закономірностей високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації слабомагнітних (парамагнітних) руд і науково-технологічного практичного досвіду магнітної сепарації проміжних продуктів збагачення сирової руди у дисертації всебічно проаналізовані фізико-математичні моделі, відпрацьовані параметри, і впроваджена у виробництво технологія високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу відпрацьованих шламонокопичувачів АТ «ПОКРОВСЬКИЙ ГЗК», що дозволило підвищити виробництво марганцевих концентратів 2-го сорту класів крупності 10 – 1 мм; 1 – 0 мм без додаткового відчуження нових земельних ділянок для видобутку сирової руди, а також продовжити термін і функціонування шламонокопичувачів та зменшити питомі витрати екоресурсів.

4. **Важливе наукове і практичне значення** мають результати комплексного дослідження хімічного, мінерального, гравітаційного складу і особливо-масштабних властивостей марганцевих концентратів гравітаційно-магнітного збагачення сирової руди і розробленою схемою високо інтенсивної мокрої магнітної сепарації шламу з використанням сучасної апаратури і методів дослідження (рентгеноструктурний, рентгеноструктурний мікроаналіз, ік-спектроскопічний і деріватографічний). Результати дослідження дозволили з'ясувати особливості складу концентратів, розробити науково-обґрунтовані підходи до визначення технологічних параметрів і режиму підготовки тонкозернистих концентратів для послідувальної агломерації.

5. На підставі розробленої фізико-хімічної моделі виконано комп'ютерне моделювання термодинамічної рівноваги мінеральних фаз при програмованому підвищенні температури багатокомпонентних оксидних агломераційних шихт. В роботі використанні модулі «Equilib» програми «FACTSage 6.0» і бази даних «FTOxid» і «FACT». Представлено обґрунтування вибору груп однотипних мінеральних фаз, які моделюються. З використанням результатів рентгеноспектрального мікроаналізу (РСМА) мінеральних фаз агломерату АМ-2 встановлена адекватність складу фаз агломерату і фаз, які моделюються, що підтверджує достовірність отриманих даних моделювання щодо складу аглошихти і температурних параметрів спікання марганцевого агломерату.

6. Для вирішення проблемної задачі сталого розвитку виробництва марганцевого агломерату з використанням концентрату ВММС у роботі узагальнені матеріали корінної послідовної модернізації агломераційної машини К 4-50 БЗАФ і агломераційного обладнання; науково-технологічно обґрунтовано збільшення площі спікання агломашини від проектної 50 м² до 65 м². На підставі виконаних розрахунково-дослідних робіт нагнічувач типу Н-5500-13 замінений на Н-6500-11-4, споруджені установки сухої очистки пилегазових викидів при спіканні аглошихти на агломашині і охолодження агломерату на лінійному охолоджувачі.

7. Узагальнені в дисертації матеріали щодо проведеної роботи (за участю ГП «УкрНТЦ «Енергосталь»») засвідчують удосконалення системи очистки пилегазових викидів виробництва агломерації з установкою нових нагнічувачів за рукавними фільтрами. Виконано оснащення ФРИР-7700 більш потужним нагнічувачем DHRV-35-1400/К і іскрогасителем ЦГ-450, що дозволило суттєво підвищити ефективність роботи газоочистки. У зоні охолодження агломерату рукавний фільтр ФРИР-5000 з нагнічувачем ДН-26х290 потужністю 300 тис. м³/год. забезпечує очистку пилегазових викидів. Таким чином, науково-обґрунтована заміна гідромеханічної очистки пилегазових викидів рукавними фільтрами дозволила зменшити питомі

витрати марганцевих концентратів і втрати їх при агломерації з 3,08 до 1,7 %. Установлена система сухої газоочистки повністю забезпечує дотримання ПАТ «ПГЗК» вітчизняним екологічним нормативам. При цьому українські норми на допустимий вміст CO, SO₂, NO_x у викидах суворіші європейських норм.

8. У період 2012–2017 р.р. в умовах ЦПШ ДМС-1 по розробленій технології ВММС шламів було перероблено 5220,26 тис. т шламу і вироблено 701,5 тис. т валового марганцевого концентрату 2-го сорту (34,6 % Mn), у тому числі класу крупності 10 – 1 мм 174,8 тис. т (35,1 % Mn) і класу крупності 1 – 0 мм 526,7 тис. т (34,5% Mn). При цьому корисне вилучення марганцю зі шламу у валовий концентрат було досягнуте 34,5 %. Вироблений на ДМС1 ЦПШ концентрат частково використовувався при виробництві марганцевого агломерату на БЗАФ. Нижче наведені дані по виробництву агломерату з використанням зернистих марганцевих концентратів ЦПШ та відвантаження агломерату на ЗФЗ.

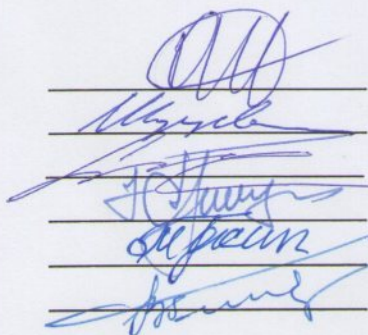
Показники	од.вим.	2012р	2013р	2014р	2015р	2016р	2017р
Виробництво АМ	тис.т	151,2	300,0	287,1	273,9	51,4	198,9
Концентрат на АМ	тис.т	215,0	430,9	413,4	390,7	74,7	289,1
в т.ч. концентрат ЦПШ	тис.т	19,1	38,1	45,0	46,3	22,8	84,9
часткова участь к-ту ЦПШ	%	8,9	8,8	10,9	11,8	30,5	29,4
Питома витрата к-ту	т/т	1,422	1,436	1,440	1,426	1,453	1,454
Відвантажено АМ на ЗФЗ	тис.т	92,6	246,8	262,1	183,8	62,1	202,2
Відвантажено концентрату ДМС1 ЦПШ на НЗФ для виробництва агломерату	тис.т	23,6	56,8	8,9	39,8	85,8	49,5

Також для виробництва агломерату за період з 2012 по 2017р на НЗФ було відвантажено 264,4 тис.т концентрату 2-го сорту з вмістом марганцю 34,4% отриманого від переробки шламів на ЦПШ ДМС-1.

У 2018 році в умовах ЦПШ ДМС-1 по розробленій технології ВММС шламів планується переробка 1165,4 тис.т шламу і виробництво 155 тис. т валового марганцевого концентрату 2-го сорту (34,3 % Mn), у тому числі класу крупності 10 – 1 мм 33,5 тис. т (35,0 % Mn) і класу крупності 1 – 0 мм 121,5 тис. т (34,0% Mn). Планується виробництво 326 тис.т агломерату на БЗАФ з залученням в шихту 107 тис.т концентратів ЦПШ.

В економічному аспекті впровадження технології виробництва марганцевого агломерату та марганцевих феросплавів з використанням концентрату високоінтенсивної магнітної сепарації шламу дозволило отримати річний економічний ефект 37,75 млн. грн. при фактичному річному виробництві агломерату у 2017р 198,9 тис. т з 30% дольовою участю в шихті концентрату 2-го сорту отриманого від переробки шламів.

Підписи:

The image shows six handwritten signatures in blue ink, each written over a horizontal line. The signatures are arranged vertically and correspond to the names listed to their right.

Коркодола Ю.І. (голова комісії)

Куцевол Л.Л.

Сагайда Л.А.

Пройдак Ю.С.

Гасик М.І.

Гладких В.А.

ДОДАТОК 2

ЗАТВЕРДЖУЮ:
 Начальник фінансово-економічного
 управління АТ «ПОКРОВСЬКИЙ ГЗК»

Л.А. Сагайда
 «_____» «_____» 2018р.

РОЗРАХУНОК

економічної ефективності впровадження інноваційних процесів
 і технологій, які розроблені у дисертації ШУВАЄВА С.П.
 «РОЗРОБКА, ОСВОЄННЯ І ВПРОВАДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ
 ВИРОБНИЦТВА
 МАРГАНЦЕВОГО АГЛОМЕРАТУ ТА МАРГАНЦЕВИХ
 ФЕРСПЛАВІВ З ВИКОРИСТАННЯМ КОНЦЕНТРАТУ
 ВИСОКОІНТЕНСИВНОЇ МАГНІТНОЇ СЕПАРАЦІЇ ШЛАМУ»

Враховуючи багатоступневу наскрізну технологічну схему виробництва марганцевого агломерату АМ в умовах АТ «ПОКРОВСЬКИЙ ГЗК» з використанням у складі аглошихти концентрату високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації (ВММС) лежалих шламів, заскладованих у шламонакопичувачах, та постачання агломерату АМ на АТ «ЗФЗ», концентрата ВММС на АТ «НЗФ» і зовнішній ринок, нижче наведені розрахунки економічного ефекту з використанням у складі шихти 30% концентрату ВММС.

І. Розрахунок економічного ефекту за рахунок зниження собівартості виробництва марганцевого АМ з використанням у складі шихти 30% концентрату ВММС по факту 2017р.

АМ	Один.виміру	Ціна (факт 2017р)	Базовий АМ		АМ з залученням 30 % УМС (факт 2017р)		Відхилення	
			норма витрат	сума, грн	норма витрат	сума, грн	норма витрат	сума, грн
Концентрат для АМ:	т/т		1,53	1 382,02	1,45	1 338,82	0,071	43,21
2 сорт ЧОФ	т/т	821,97	0,944	775,94	0,562	461,95	0,382	313,99
1 карб. АОФ	т/т	1 043,17	0,581	606,08	0,465	485,07	0,116	121,01
2 сорт УМС «-1 мм»	т/т	917,55			0,427	391,79	-0,427	-391,79
Паливо	т/т		0,092	337,11	0,102	373,85	-0,010	-36,73
Коксовий дріб'язок	т/т	3664,28	0,092	337,11	0,102	372,79	-0,010	-35,68
Вугілля АШ	т/т	1430,05			0,001	1,06		
Показники:								
Електроенергія	кВтч/т	1,33393	62,87	83,86	53,16	70,91	9,71	12,95
Газ	м3/т	7,23	5,32	38,48	5,98	43,23	-0,66	-4,75
Всього витрат	грн./т			1 841,48		1 826,80		14,67

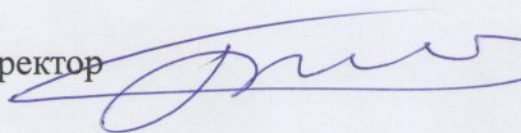
Розрахунок економічного ефекту: 1 841,48грн./т. - 1 826,80грн./т. = 14,67грн./т.
 Річний економічний ефект: 198,92365тис.т. АМ * 14,67грн./т. = 2 918,2тис.грн.

II. Економічний ефект від вивільнення 2 сорту окисного концентрату та 1 сорту карбонатного концентрату за рахунок використання при виробництві АМ у складі шихти 30% концентрату ВММС:

АМ	Один ви- міру	Собівартість операційна (факт 2017р)	Ціна оптова (2017р факт)	Базовий АМ		АМ с залученням 30 % УМС (факт 2017р)		Вивільнено при залученні 30% УМС (факт 2017р)	
				норма витрат	сума, грн	норма витрат	сума, грн	тонн	сума, грн
Концентрат для АМ:	т/т			1,53	424,62	1,45	249,52	0,071	175,10
2 сорт ЧОФ	т/т	1218,75	1732,43	0,944	484,91	0,562	288,69	0,382	196,23
1 карб. АОФ	т/т	1 473,65	1 369,88	0,581	-60,29	0,465	-48,25	0,116	-12,04
2 сорт УМС « -1 мм»	т/т	1327,96	1349,24			0,427	9,09	-0,427	-9,09
Економічний ефект	грн./т								175,10
річний економічний ефект, тис.грн.									34 831,9

Загальний економічний ефект (I+II): 37 750,1 тис.грн (2 918,2 тис. грн + 34 831,9 тис. грн).

Технічний директор



В.І.Бондарець

ЗАТВЕРДЖУЮ

Перший проректор
Національної металургійної
академії України
д.т.н., проф.

В.П.Іващенко

2018р.



А К Т

впровадження основних результатів дисертаційної роботи

ШУВАЄВА СЕРГІЯ ПАВЛОВИЧА

на тему **«Розробка, освоєння і впровадження технології виробництва марганцевого агломерату та марганцевих феросплавів з використанням концентрату високоінтенсивної магнітної сепарації шламу»** на здобуття наукового ступеню кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.02 – «Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів» у навчальний процес та науково-дослідницьку діяльність кафедри електрометалургії Національної металургійної академії України

Ми, що нижче підписалися, заступник завідувача кафедри електрометалургії НМетАУ докт. техн. наук, професор Гладких В.А., начальник навчального відділу НМетАУ Пульпинський В.Б. та начальник науково-дослідної частини НМетАУ докт. техн. наук Реп'ях С.І. склали цей акт про те, що окремі положення розділів дисертаційної роботи Шуваєва С.П. на тему «Розробка, освоєння і впровадження технології виробництва марганцевого агломерату та марганцевих феросплавів з використанням концентрату високоінтенсивної магнітної сепарації шламу» на здобуття наукового ступеню кандидата технічних наук напрямом «Металургія» за спеціальністю 05.16.02 – «Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів» використано:

1. У навчальному процесі. Розділи дисертаційної роботи використовуються у навчальному процесі кафедри електрометалургії в якості лекційного матеріалу з дисциплін: «Теорія і технологія виробництва електроферосплавів» за професійно-освітньою програмою «Бакалавр»,

«Новітні технології електросталеплавильного виробництва» за освітньо-професійною програмою «Магістр» та іншими дисциплінами, а також при перевиданні підручника «Фізикохімія і технологія електроферосплавів», затвердженого МОН України як підручника для студентів закладів вищої освіти, які навчаються за напрямом 136 «Металургія» спеціалізації «електрометалургія сталі і феросплавів».

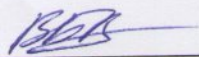
2. У учбово-методичній діяльності. Розроблено наскрізну програму практики для студентів спеціальності 136 – металургія (бакалаврський та магістерський рівні), робочу програму переддипломної практики студентів другого (магістерського) рівня вищої освіти що навчаються за спеціальністю 136 – «Металургія» (освітньо-професійна програма «Електрометалургія сталі та феросплавів»). Робоча програма складена для переддипломної практики студентів на промислових підприємствах: АТ НЗФ, АТ ЗФЗ, ПрАТ «Дніпроспецсталь», АТ «Покровський ГЗК», АТ «ЗАК».

3. У науково-дослідній діяльності. У дисертаційній роботі поставлено і вирішено в дисертації актуальна задача в галузі теорії і технології виробництва марганцевого агломерату з використанням концентрату високоінтенсивної мокрої магнітної сепарації шламів відпрацьованих шламонакопичувачів збагачення сирової марганцевої руди і виплавки марганцевих феросплавів у потужних феросплавних електропечах, що повністю відповідає пріоритетам: Державної програми розвитку та реформування гірничо-металургійного комплексу України на період до 2011 р. (затвердженої Постановою Кабінету Міністрів України від 28 червня 2004 р. № 967); Розпорядження Кабінету Міністрів України № 1194-р від 7 листопада 2011 р. про створення національного центру обліку викидів парникових газів; Програми поліпшення екологічного стану Дніпропетровської області за рахунок зниження забруднення навколишнього середовища основними підприємствами-забруднювачами на 2007–2015 р.р. (затвердженою головою обласної ради 04.12.2007 р. № 295-13/у), направленою на зменшення викидів в атмосферу, скидань у воду і

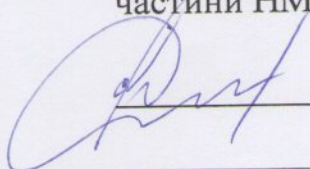
розміщення відходів; Плану заходів на 2006 – 2010 р.р. з реалізації Енергетичної стратегії України до 2030 р. (Розпорядження Кабінету Міністрів України від 27 липня 2006 р. № 436-р).

За темою дисертації опубліковано 22 наукові роботи, у тому числі 5, що входять до міжнародної науково-метричної бази (Index Copernicus, Ulrich), в тому числі 2: Scopus - <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=6508384576>; 9 публікацій у наукових фахових виданнях; 2 – у збірниках праць міжнародних конференцій, виданих іноземною мовою; 10 – у періодичних виданнях. Новизна, промислова корисність розробок із інноваційних технологій захищено 2 патентами України.

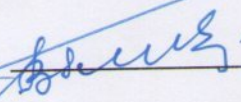
Начальник навчального
відділу НМетАУ


В.Б.Пульпинський
2018 р.

Начальник науково-дослідної
частини НМетАУ


С.І.Реп'ях
2018 р.

Заступник завідувача кафедри
електрометалургії НМетАУ


В.А.Гладких
2018 р.