

Список літератури

1. Долгоносов А. Н. *Ионный обмен и ионная хроматография*. – М.: Химия, 1993. – 360 с.
2. Жуков А. И., Монгайт И.Л., Родзиллер И.Д. *Методы очистки производственных сточных вод*. – М.: Химия, 1996. – 345 с.

Я.В. Мянговская , Л.В. Камкина , Ю.Н. Грищенко

Национальная металлургическая академия Украины, Днепропетровск

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗ ПРИ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКЕ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ МАРГАНЦЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ 2 СОРТА

На металлургических предприятиях полного цикла наибольшее количество твёрдых отходов образуется в доменном и сталеплавильном процессах. Большие проблемы вызывает утилизация доменного (5-10 кг/т чугуна) и конвертерного шлама (20-30 кг/т стали), вследствие их высокой влажности и наличия вредных компонентов (Zn, Pb, щёлочи). Степень переработки конвертерного шлама также невысока < 70%. Зачастую, единственной альтернативой складированию отходов в отвалы, является их утилизация в агломерационном производстве. Добавка металлургических отходов в агломерационную шихту является общепринятой практикой, однако доля данных отходов не превышает 1-2 % от массы сырых материалов и никак не сказывается на характере протекания агломерационного процесса и качестве агломерата.

В Украине балансовые запасы марганцевых руд составляют около 2 млрд. т. Более 70% отечественных марганцевых руд относятся к карбонатным и окисно-карбонатным разновидностям являются труднообогатимыми. Добываемая из недр сырая марганцевая руда вследствие высокого содержания компонентов пустой породы, представленной нерудными минералами - кварц, каолиновая глина и не может быть использована без предварительной подготовки в металлургическом переделе. Марганцевая руда подвергается обогащению с применением различных методов: гравитационного, магнитного, флотационного в различном их сочетании. Имеются сведения, что при обогащении марганцевых руд объем образующихся хвостов мокрой магнитной сепарации составляет до 6% от переработанной руды, а отходы флотации и дешламации – до 45% от переработанной руды. Для окускования мелочи,

пылеватых руд и концентратов применяют методы агломерации, брикетирования и окатывания. Предлагаемые технические решения по вовлечению в металлургический передел ограничиваются небольшими объемами мелкодисперсных фракций отходов обогащения марганцевой руды, что не решает задачи полной их утилизации. Отсутствуют сведения о вовлечении в производство значительных количеств мелкодисперсных отходов обогащения марганцевых руд.

Запасы марганцевой руды в Украине суммарно по Орджоникидзевскому и Марганцевому горно-обогатительным комбинатам составляют треть всех мировых запасов. Основным видом выпускаемой продукции Орджоникидзевский ГОК является марганцевый концентрат различных сортов с содержанием чистого марганца от 26% до 43% (в зависимости от сортности). Попутные продукты - керамзитовая глина и шламы.

Наиболее известным освоенным промышленным способом окускования отечественного марганцеворудного сырья, получившим развитие в последнее десятилетие, является агломерация. Изменение за последние годы химического, минералогического и гранулометрического состава марганцевых концентратов привело к снижению качества агломерата и показателей его производства. Опыт производства марганцевых ферросплавов в мощных закрытых или герметичных электропечах свидетельствует, что повышение количества мелких фракций (<5 мм) в шихтовых материалах приводит к нарушению стабильности режима плавки, повышению удельных расходов сырья и электроэнергии. Количество мелочи в шихте в значительной степени определяется прочностными характеристиками агломерата.

Как и при спекании железных руд, при получении марганцевого агломерата происходят процессы дегидратации, диссоциации оксидов и карбонатов, окислительно-восстановительные реакции, взаимодействие в сложных окисных системах. Образование в составе агломерата свободного манганозита затруднено в силу его достаточно высокой прочности. Входящие в состав марганцевых руд оксиды MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 относятся к непрочным и восстанавливаются при невысоких температурах. Наличие кремнезема в марганцевых концентратах связывает часть Mn_3O_4 в тефроит Mn_2SiO_4 , что обеспечивает появление жидкой фазы при температурах агломерации.

С целью определения оптимальных параметров процесса обжига продуктов обогащения марганцевой руды (температуры, количества восстановителя, состава газовой фазы) с использованием программы HSC Chemistry 5.11 был выполнен термодинамический анализ системы Mn-P-Si-Fe-Ca-C-O. Расчет равновесного состава

указанной системы выполнили в температурном интервале 400 - 1800 К, исходная газовая среда - воздух.

Установлено, что при отсутствии восстановителя в газовой фазе присутствуют только кислород, азот и CO_2 , а конденсированная фаза представлена такими марганецсодержащими соединениями, как MnO_2 , Mn_2O_3 и Mn_3O_4 . Введение в шихту недостаточного количества восстановителя приводит лишь к частичному восстановлению диоксида марганца с образованием Mn_2O_3 . При дальнейшем увеличении количества добавляемого углерода в конденсированной фазе наряду с Mn_2O_3 появляется гаусманит (Mn_3O_4). Максимальное количество Mn_3O_4 наблюдается при добавлении 9,5% углеродистого восстановителя. Дальнейшее повышение содержания углерода в шихте приводит к образованию MnO в конденсированной фазе. Максимальная степень восстановления достигается при добавлении к оксидному марганцевому продукту восстановителя в количестве 12 - 15%.

При оптимальной концентрации восстановителя в шихте изучали влияние температуры на степень восстановления марганецсодержащих соединений. Термодинамические расчеты показали, что при низких температурах наряду с частично восстановленным Mn_3O_4 присутствует также оксид MnO . При температуре 1000 - 1100К в конденсированной фазе при этом остается лишь незначительное количество Mn_3O_4 , основная часть марганецсодержащих соединений представлена целевым продуктом MnO .

Важное значение для увеличения прочности готового агломерата имеет формирование легкоплавкой шлаковой связки, связывающей зернистую массу марганцевого концентрата. Как показали расчеты такой связкой являются силикаты марганца Mn_2SiO_4 (температура плавления 1345°C) и MnSiO_3 (температура перитектического разложения 1291°C). Их количество достаточно велико по сравнению с остальными фазами, образование которых возможно при спекании марганцевого агломерата. Количество свободной извести и двухкальциевого силиката изменяется незначительно. Можно предположить их незначительное влияние на прочность агломерата. Определенное влияние на образование различных фаз в структуре агломерата оказывает количество просасываемого воздуха. Рост расхода воздуха до 110 м³/100 кг шихты приводит к возрастанию количества Mn_3O_4 , а количество силикатов марганца практически не меняется.