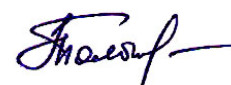


На правах рукописи



Толымбекова Лязат Байгабыловна

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ  
ФЕРРОСИЛИКОМАРГАНЦА ИЗ ОКОМКОВАННОГО  
ВЫСОКОКРЕМНИСТОГО МАРГАНЦЕВОГО СЫРЬЯ**

Специальность 05.16.02 - Metallургия черных, цветных и редких металлов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Екатеринбург – 2014

Работа выполнена в Дочернем государственном предприятии «Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева» Республиканского государственного предприятия «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан» Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан и Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный руководитель

Бабенко Анатолий Алексеевич,  
доктор технических наук, ИМЕТ УрО  
РАН, ведущий научный сотрудник ла-  
боратории «Пирометаллургия цветных  
металлов»

Официальные оппоненты:

Михайлов Геннадий Георгиевич,  
доктор технических наук, профессор,  
ФГАОУ ВПО «Южно-Уральский гос-  
ударственный университет (Нацио-  
нальный исследовательский универси-  
тет), заведующий кафедрой «Физиче-  
ская химия»

Цикарев Владислав Григорьевич,  
кандидат технических наук, ЗАО  
«Научно-производственное предприя-  
тие ФАН», главный инженер

Ведущая организация

ОАО «Уральский институт металлов»

Защита состоится «16» мая 2014 г. в 12<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук.

Автореферат разослан «        » марта 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор технических наук



Дмитриев  
Андрей Николаевич

## Общая характеристика работы

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

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

### **Задачи исследований:**

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

### **Научная новизна:**

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

энергетическими затратами;

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

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

#### **Практическая значимость работы:**

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

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

**Методы исследования.** В работе использованы современные методы химического, термогравиметрического и термодинамического анализов. Лабораторные эксперименты и крупно-лабораторные испытания по выплавке ферросиликомарганца проведены в печи Таммана и рудно-термической печи мощностью 200 кВА. Физико-химические и физико-механические свойства исходного сырья и восстановителей изучены по гостированным методикам.

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

**Личный вклад автора.** Непосредственное участие в исследовании фазовых равновесий в оксидных системах с использованием термодинамически-диаграммного анализа, кинетических процессов, протекающих при нагреве марганцевой руды и ее смеси с восстановителями и связующей добавкой; в подготовке и проведении лабораторных, крупно-лабораторных и промышленных ис-

следований по разработке технологии окомкования мелочи марганцевых руд и выплавке ферросиликомарганца; анализе и обобщении полученных результатов.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на Международной научно-практической конференции «Наука и образование в XXI веке: динамика развития в Евразийском пространстве». (Казахстан, г. Павлодар, 2006г.); III Международной Казахстанской металлургической конференции «Казахстанской Магнитке 50 лет» (Казахстан, г. Темиртау, 2010г.); Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (г. Екатеринбург, 2011г.); Международной научно-практической конференции «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии» (Казахстан, г. Караганда, 2011г.); Всероссийской научно-технической конференции «Машиностроение – традиции и инновации» (г. Юрга, 2011г.); XXIII Всероссийской научно-практической конференции «Энергетики и металлургии - настоящему и будущему России» (Магнитогорск, 2012г.).

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

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

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** освещена суть проблемы по теме диссертации, обоснована актуальность работы и необходимость проведения исследований в области подготовки и использования некондиционного марганцевого сырья. Сформулированы основные задачи исследований, научные и практические результаты, а также положения диссертационной работы, выносимые на защиту.

**В первой главе** дан анализ минерально-сырьевой базы марганца и современного состояния проблемы окускования мелких фракций марганцевых руд. Показано, что на стадии подготовки марганцевых руд к металлургической пере-

работке образуется большое количество мелочи, которая скапливается в местах добычи и на обогатительных фабриках. Особенно это характерно для высококремнистых окисленных руд, таких, например, как марганцевые руды месторождения «Западный Камыс», которые имеют низкую прочность и составляют основную массу добываемых на сегодняшний день руд Казахстана. Отмечена необходимость рационального использования таких марганцевых руд и разработки ресурсосберегающей технологии их переработки, что является актуальным для всех аналогичных руд в мире, в том числе для России и Украины.

При сравнительном анализе способов окучивания (агломерация, окомкование и брикетирование) отмечается, что каждый из трех способов имеет свои достоинства и недостатки. При этом показано, что возможность исключения операции доизмельчения за счет ввода связующих делает способ окомкования наиболее перспективным.

На основании выполненного анализа определена и сформулирована цель работы и задачи исследований.

**Во второй главе** представлены результаты дериватографических исследований по определению кинетических характеристик процессов, протекающих при нагреве марганцевой руды и смеси ее с глиной и восстановителями методом неизотермической кинетики. В настоящее время получили развитие методы исследования твердофазных реакций, в том числе и определения кажущейся энергии активации, в условиях нагрева взаимодействующих веществ с постоянной скоростью при помощи дифференциально-термического анализа (ДТА). По методике Г.О. Пилюна на основании определения значений температур и величин отклонения кривой ДТА от заданного направления построены зависимости в координатах  $\lg \Delta t - 1/T$  для каждого термического эффекта и по тангенсу угла наклона прямой этой зависимости рассчитаны величины  $E_{\text{акт}}$  процессов, соответствующих пикам на дериватограммах.

Химические составы исследуемых материалов приведены в таблицах 1 и 2.

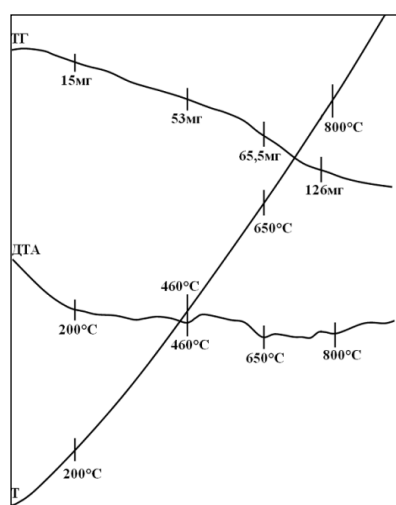
Таблица 1 – Химический состав марганцевой руды Западный Камыс и глины

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

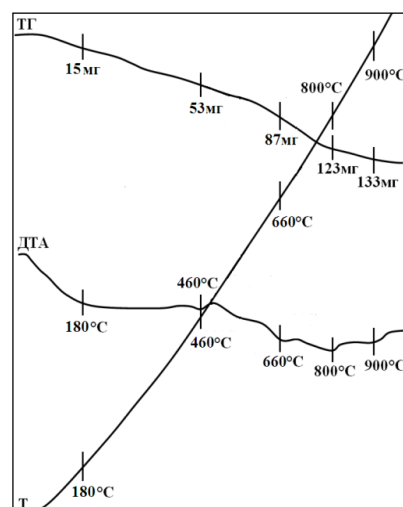
Таблица 2 – Химический состав Борлинского угля и Заринского кокса

Материал	Содержание, %										
	A <sup>c</sup>	W <sup>p</sup>	S	C <sub>тв</sub>	V <sub>ппп</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Уголь	42	1,06	0,04	32,6	24,3	-	-	-	-	-	-
Зола угля	-	-	-	-	-	59,6	33,7	2,22	0,7	0,5	0,02
Кокс	12,1	0,46	0,18	85,3	1,92	-	-	-	-	-	-
Зола кокса	-	-	-	-	-	49,5	22,8	17,9	5,3	3,48	0,94

Дериватограмма мелочи марганцевой руды месторождения «Западный Камыс», представленная на рисунке 1 (а), имеет четыре эндотермических эффекта. Первый эффект при температуре 200°С соответствует потере гигроскопической влаги, удаление которой не имеет ярко выраженных пиков. Второй эффект при температуре 460°С соответствует получению и разложению  $\alpha$ -курнакитового твердого раствора. При температуре 650°С проявляется третий пиролюзитовый эффект, характеризующийся разложением пиролюзита с образованием браунита ( $\beta$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и кислорода, а также завершением разложения карбонатов железа и марганца. Четвертый эффект при температуре 800°С соответствует разложению кальцита, энергия активации которого составляет  $E_{акт}=86,2$  кДж/моль. На дериватограмме, представленной на рисунке 1, б (марганцевая руда с глиной) протекают те же процессы, что и в марганцевой руде, за исключением 5-го эндотермического эффекта при 900°С, связанного с переходом  $\beta$ -курнакита в  $\beta$ -гаусманит,  $E_{акт}=29,2$  кДж/моль. При добавке глины в интервале температур 750-850°С, которые соответствуют разложению кальцита, процесс идет с меньшим значением энергии активации  $E_{акт}=36,1$  кДж/моль.



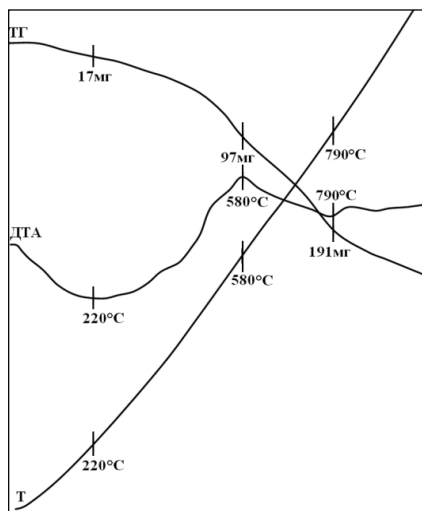
а – марганцевая руда-100%



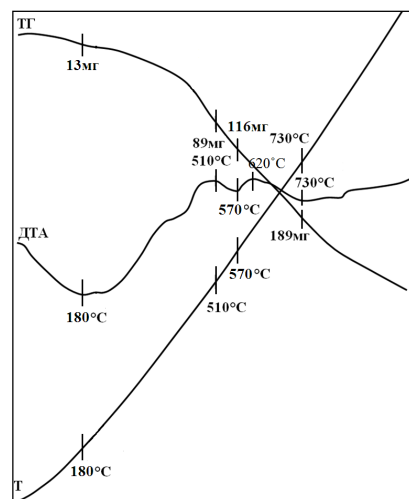
б – марганцевая руда-90% и глина-10%

Рисунок 1 – Дериватограммы исследуемых материалов

На рисунке 2 приведены дериватограммы смеси марганцевой руды и глины, содержащей дополнительно кокс (рисунок 2, а) и кокс в смеси с углем (рисунок 2, б). Установлено, что взаимодействие марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» с коксом в смеси с керамзитовой глиной протекает с высокой скоростью с экзотермическим эффектом при температуре 580°C. В результате сложных окислительно-восстановительных процессов пиролюзит ( $MnO_2$ ) восстанавливается до гаусманита ( $Mn_3O_4$ ). Эндотермический эффект при температуре 790°C соответствует завершению процесса восстановления  $Mn_3O_4$  до  $MnO$ . На дериватограмме смеси марганцевой руды, высокозольного угля, кокса и керамзитовой глины зафиксировано два экзотермических эффекта при 510 и 620°C, свидетельствующих о последовательном косвенном восстановлении высших оксидов марганца до низших летучими компонентами угля. При температурах выше 700°C на обеих дериватограммах восстановительные процессы имеют эндотермический характер, что свойственно для реакций прямого восстановления с участием твердого углерода, с энергией активации  $E_{акт} = 41,7$  кДж/моль для смеси марганцевой руды, глины и кокса, и  $E_{акт} = 21,8$  кДж/моль для смеси марганцевой руды, глины, кокса, содержащей дополнительно уголь.



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



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

Рисунок 2 – Дериватограммы исследуемых материалов

Анализ показывает, что термические процессы в марганцевых рудах, представленных в виде смесей, протекают при более низких значениях кажущейся



энергии активации с большей скоростью и достигают более высокой степени завершенности процессов при заданном интервале температур, что в конечном итоге должно положительно отразиться на степени восстановления марганца и технико-экономических показателях выплавки ферросиликомарганца.

В работе приведены результаты исследования термопластических характеристик и электросопротивления марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» в сравнении с известными данными для марганцевых руд различных месторождений, полученными по методике, разработанной в ИМЕТ УрО РАН. Зависимости удельного электросопротивления и размягчения марганцевых руд от температуры, представлены на рисунке 3.

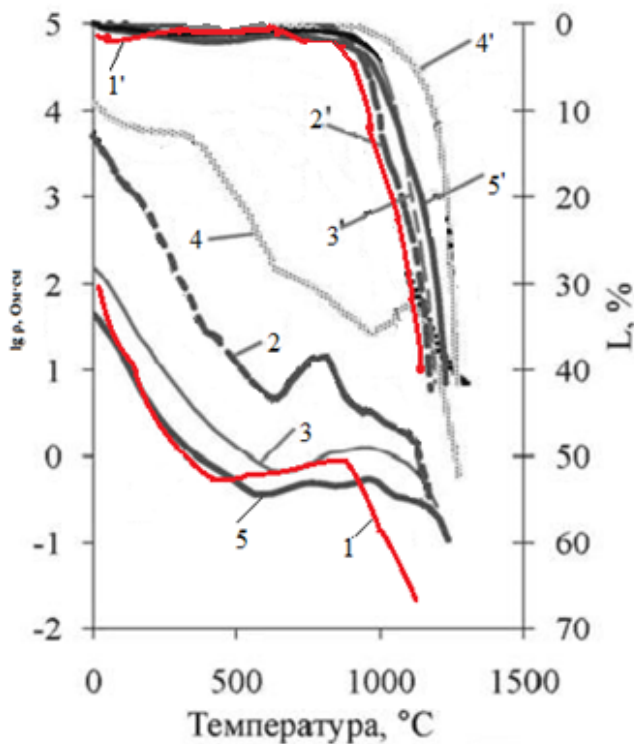


Рисунок 3 – Зависимость удельного электросопротивления (1,2,3,4,5) и размягчения (1',2',3',4',5') марганцевых руд от температуры.

1-1'- Западный Камыс (Казахстан); 2- 2', - Чиатурский оксидный концентрат (Грузия); 3-3' – Жайремский концентрат (Казахстан); 4-4' - Башкирская руда (Россия); 5-5' - Австралийская руда (Австралия). Удельное электросопротивление и размягчение для марганцевых руд под номерами 2,3,4,5 и 2',3',4',5' приведены по литературным данным.

По мере нагрева электросопротивление руды уменьшается. Характер изменения электросопротивления согласуется с фазовыми превращениями, происходящими в руде при нагреве.

Для марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» характерна заметная проводимость, начиная с комнатной температуры, которая обусловлена повышенным содержанием в окисленной руде пиролюзита. Некоторое увеличение электросопротивления в пределах температур 500-800°С объясняется диссоциацией пиролюзита до  $Mn_2O_3$ . Практически горизонтальный участок кривой

в интервале температур 800-930°C (слабое влияние температуры) является следствием перехода  $Mn_2O_3$  до  $Mn_3O_4$ . Резкое уменьшение электросопротивления руды при высоких температурах (>950°C) связано с процессом размягчения руды. Температура начала размягчения руды составляет ~ 950°C, интервал размягчения ~ 70°C.

На основании проведенных исследований можно заключить, что руда месторождения «Западный Камыс», так же как и Жайремская, и Австралийская относится к категории легкоплавких руд с относительно низким электросопротивлением, в сравнении с Чиатурской и Башкирской марганцевыми рудами. Значения электросопротивления и размягчения руд «Западный Камыс», Жайрем и Австралийской руды, относящихся к типу окисленных руд с преобладанием в своем составе электропроводных минералов, близки, ввиду схожести минералогического состава, в отличие от Чиатурской марганцевой руды, которая относится к оксидным типам руд, и Башкирской руды силикатного типа, у которых в составе имеются минералы с повышенным значением электросопротивления. Полученные лабораторные данные явились предпосылкой для ввода в состав шихты производства марганцевых окатышей восстановителей, обладающих низкой проводимостью, с целью повышения электросопротивления шихты. При этом ожидается, что тесный контакт составляющих шихты будет способствовать созданию благоприятных условий для восстановительных процессов.

**В третьей главе** приведены результаты исследований по разработке технологии производства безобжиговых марганцевых окатышей с применением глины Саздинского месторождения (Казахстан) и восстановителя.

Опыты по отработке технологии окомкования марганцевой руды крупностью 0-5 мм проводили на лабораторном тарельчатом грануляторе диаметром 380 мм, высотой борта 80 мм и углом наклона 40°. Скорость вращения гранулятора поддерживали постоянной, равной 20 об/мин. Время окатывания составляло 20-25 минут. Количество глины в шихте варьировали от 0 до 10%, коксик задавали в количестве 5-10% в шихту с 10% глины. Количество влаги изменяли в пределах 7-12%. В полученных сырых окатышах оценивали содержание влаги, определяли гранулометрический состав, прочность на сжатие и сбрасывание с высоты 300 мм. Сырые окатыши сушили в шкафу при температуре 100°C в течение 3-х часов, затем определяли прочность сухих окатышей на сжатие.

Для оценки влияния температуры нагрева на прочность окатышей их нагревали в лабораторной муфельной печи в атмосфере воздуха до 1000°С со скоростью 5,5°С в минуту. По ходу нагрева отбирались пробы при температурах 100, 200, 400, 600, 800 и 1000°С. Отобранные пробы, после охлаждения в естественных условиях до комнатной температуры, исследованы на прочность. Основные результаты исследования представлены в таблице 3 и на рисунке 4. Таблица 3 - Качество сырых и сухих окатышей

№ опы-та	Состав шихты, %			Сырые окатыши		Сухие окатыши
	Марганцевая руда	Глина	Кок-сик	Прочность на сжатие, кг/окатыш	Прочность на сбрасывание, раз	Прочность на сжатие, кг/окатыш
1	100	-	-	0,45	10	4,5
2	95	5	-	0,61	14	8,8
3	90	10	-	0,95	18	16,1
4	85	10	5	0,81	16	13,5
5	80	10	10	0,75	15	12,3

С увеличением доли глины в шихте отмечается заметное улучшение процесса окомкования и прочностных характеристик готовых гранул. При добавке 10 % глины прочность сырых окатышей выросла более чем в 2 раза, а сухих – более чем в 3 раза по сравнению с базовым вариантом и составила соответственно 0,95 и 16,1 кг/окатыш. Добавка в шихту до 10 % коксика повлияла незначительно на прочность окатышей, что говорит о решающем влиянии на прочность окомкованных крупнозернистых материалов вида и количества связующего.

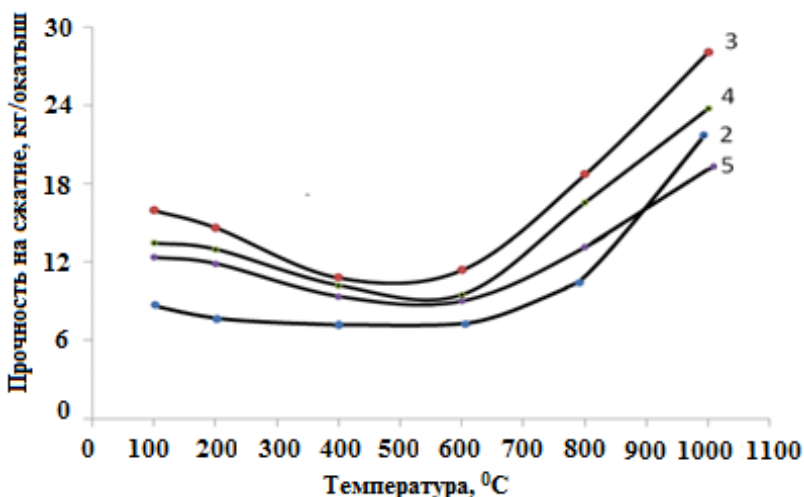


Рисунок 4 – Влияние температуры нагрева на прочность окатышей (Цифры у кривых – номера окатышей в таблице 3)

При нагреве опытных окатышей от 100 до 600°C (рисунок 4) происходит незначительное снижение прочности, что объясняется повышением пористости структуры окатышей за счет удаления газообразных продуктов. Упрочнение окатышей начинается при температуре 600°C и выше, что можно связать с развитием процесса плавления низкотемпературных фаз, которые образуют вязкий расплав, служащий цементирующей связкой близлежащих с ним масс шихты. При 1000°C прочность окатышей, по сравнению с прочностью при 100°C, выросла в 1,5-2 раза. При этом максимально достигнутая прочность составила 28,1 кг/окатыш для окатышей с 10% глины. При визуальном наблюдении отмечено, что нагрев окатышей до 1000°C не приводит к изменению формы окатышей и их разрушению, а при температуре более 1000°C все окатыши претерпевают заметное размягчение и оплавление.

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

Промышленные испытания технологии производства марганцевых окатышей с применением глины и коксика проведены в условиях ТОО «Таразский металлургический завод».

По результатам проведенных лабораторных исследований для наработки промышленной партии окатышей выбраны два варианта шихтовки:

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

Окомкование по обоим вариантам проходило удовлетворительно. Выход фракции – 5 мм не превышал 10 %. При оптимальных параметрах окомкования – влажность 9-10 %, время окомкования 25 минут, выход фракции 10-15 мм составил 80 % и более. Прочность окатышей после сушки на сжатие составила 15,5-20,0 кг/окатыш и сброс с высоты 300 мм 21-24 раз, что вполне удовлетворяет, по прочностным характеристикам требованиям к шихтовым материалам для плавки в низкошахтных рудно-термических печах (15-25 кг/окатыш по требованиям ТУ).

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

В четвертой главе приведены результаты исследований по разработке технологических параметров выплавки ферросиликомарганца с использованием марганцевых окатышей из руды месторождения «Западный Камыс» и промышленных испытаний технологии выплавки ферросиликомарганца в условиях ТОО «ТМЗ».

В таблице 4 представлены химический и фазовый составы марганцевой руды и смеси 90% руды и 10% глины. Последний рассчитан с использованием математической модели фазовой диаграммы системы FeO-MnO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Таблица 4 – Химические и фазовые составы марганцевой руды и смеси руды с глиной\*

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

\*Для проведения расчетов химические составы пересчитаны на 100%

Плавка руд, имеющих в составе более 50% низкотемпературных фаз, по тради-

ционной технологии (на тридимит-кристаболитовых шлаках) сопровождается образованием легкоплавких шлаков. При этом скорость образования шлаков опережает скорость восстановления ведущих элементов, а температура в реакционной зоне печи снижается, что отрицательно сказывается на технико-экономических показателях и на самом процессе плавки.

При разработке оптимальных параметров плавки руд месторождения «Западный Камыс» следует ориентироваться на волластонит-анортитовые шлаки, формирование которых, как показала практика, позволяет существенно улучшить показатели выплавки марганцевых сплавов из казахстанских легкоплавких марганцевых руд. Преимущество расплавов с повышенным содержанием глинозема связано с тем, что процесс восстановления в этом случае ведется с формированием конечных шлаков, близких по составу к анортиту, содержащих CaO–20,1%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–36,7, SiO<sub>2</sub>–43,2 и имеющих температуру плавления 1550°С. Однако переход шлаков в анортитовую область сопровождается ростом вязкости в области 1400-1550°С.

На основании известных данных о положительном влиянии MgO на вязкость, температуру кристаллизации и электропроводность тридимит-волластонит-анортитовых оксидных систем было предложено формировать их в области волластонит-анортит-диопсидовых шлаков за счет увеличения содержания в шихте MgO до 5-10% добавкой доломита.

Для оптимизации шлакового режима в опытных плавках вещественный состав шихты меняли в пределах обеспечения основности шлака по CaO+MgO/SiO<sub>2</sub> от 0,4 до 0,8, содержания оксида алюминия от 10 до 20% и анортитовой фазы не менее 50%.

В качестве глиноземсодержащего компонента использовали высокочольные угли Борлинского месторождения Карагандинской области, которые задавали вместо кокса.

С учетом значительного влияния свойств восстановителей на электрический режим плавки и процессы восстановления были экспериментально определены их основные физико-химические характеристики (таблица 5).

Анализ результатов исследования показал, что борлинские угли по химическому составу (таблица 2) и свойствам отвечают требованиям, предъявляемым к восстановителям для электротермического производства ферросплавов. При этом по таким показателям, как удельное электрическое сопротивление,

способствующее более полному использованию мощности печи, и реакционная способность, обеспечивающая увеличение скорости процессов восстановления, существенно превосходят традиционные восстановители.

Таблица 5 – Показатели физико-механических свойств восстановителей

Наименование восстановителя	Действительная плотность, г/см <sup>3</sup>	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %	Удельное электросопротивление, ом·см при 20 <sup>0</sup> С	Реакционная способность, мл/г·с при 20 <sup>0</sup> С
Кокс китайский	1,94	0,95	51,0	5,53	1,70
Кокс магнитогорский	1,88	1,05	44,2	4,06	0,65
Полукок Ленинск-Кузнецкий	1,60	0,99	38,0	9,30·10 <sup>4</sup>	8,02
Полукок ангарский	1,82	0,82	55,0	24,18	9,8
Уголь борлинский	1,68	1,51	10,12	4,37·10 <sup>10</sup>	8,61

Опытные плавки по отработке технологии выплавки ферросиликомарганца с использованием марганцевой руды и опытных марганцевых окатышей проведены на опытной рудно-термической печи мощностью 200 кВА.

В эксперименте испытывали два вида окатышей:

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

В состав всех опытных шихт для формирования волластонит-анортит-диопсидовых шлаков, вводили доломит, количество которого задавали из расчета получения 5–10 % MgO в шлаке. Химические составы марганцевой руды и глины приведены в таблице 1, доломита и извести в таблице 6.

Таблица 6 – Химический состав доломита и извести

Наименование Материала	Содержание, %						
	Fe <sub>общ</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	ппп
Доломит	0,5	21,2	30,8	1,0	0,4	0,11	45, 6
Известь	0,5	0,4	93,3	0,4	1,4	-	2,0

Проведены четыре варианта опытных плавов, результаты которых представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Показатели крупно-лабораторных плавов

Показатели	Варианты			
	I	II	III	IV
1. Продолжительность процесса, ч	6	6	6	6
2. Расход материалов, кг:				
Марганцевая руда	100	-	-	-
Марганцевые окатыши (руда+глина)	-	100	-	-
Марганцевые окатыши (руда+кокс+глина)	-	-	100	100
Доломит	17	13	14	16
Кокс заринский	21	21	11	5
Уголь борлинский	-	-	-	17
3. Получено сплава, кг	33,52	32,93	33,93	35,42
4. Средний химический состав сплава, %				
Mn	64,42	63,76	64,29	65,89
Si	17,23	17,21	17,16	18,29
Fe	16,14	16,78	16,30	15,66
C	1,53	1,51	1,58	1,35
S	0,01	0,01	0,01	0,01
P	0,10	0,14	0,13	0,12
5. Средний химический состав шлака, %				
MnO	15,07	12,53	9,75	6,23
FeO	0,56	0,54	0,55	0,52
SiO <sub>2</sub>	44,69	45,58	47,13	46,80
MgO	9,77	9,71	10,08	10,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,24	13,93	14,20	18,23
CaO	18,50	17,52	18,10	17,83
6. Получено шлака, кг	37,01	36,51	36,10	39,58
7. Основность (CaO+ MgO /SiO <sub>2</sub> )	0,63	0,60	0,60	0,60
8. Кратность шлака	1,10	1,11	1,06	1,12
10. Извлечение марганца в среднем, %	75	77	80	83



Опытные плавки, проведенные с использованием марганцевых окатышей, подтвердили их удовлетворительные качественные показатели по механической прочности и термической стойкости. Печь работала со стабильной токовой нагрузкой и с высокими технико-экономическими показателями.

При повышении содержания оксида алюминия в шлаке с 11,24 до 18,23% содержание оксида марганца в нем снизилось с 15,07 до 6,23%, а степень извлечения марганца выросла до 83%. Степень извлечения кремния во всех вариантах плавки находилась практически на одном уровне ( $\approx 38-39\%$ ). Полученный сплав соответствовал ферросиликомарганцу марки МнС17.

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

Таблица 8 – Средний химический и фазовый составы опытных шлаков выплавки ферросиликомарганца\*

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

\*Для проведения расчетов химические составы пересчитаны на 100%

Ввод в базовую шихту глины, высокозольных углей и доломита привело к увеличению содержания оксида алюминия в шлаке с 11,32 до 18,34 % и переместила составы конечных шлаков в рекомендуемую для высококремнистых марганцевых руд область волластонит-анортит-диопсидовых шлаков, содержащих анортитовую фазу более 50% (таблица 8, шлак №4), в которой создаются оптимальные термодинамические и кинетические условия восстановления марганца и кремния. Заданное количество глинозема обеспечило образование шлака анортитового состава с содержанием остаточного кремнезема менее 3%, исключив образование геленита, присутствие которого ведет к образованию коротких тугоплавких геленитных шлаков с высокой активностью глинозема. Переход на магниезальные шлаки при суммарной основности  $\text{CaO} + \text{MgO}/\text{SiO}_2 = 0,6$  обеспечил стабильный технологический режим во всех вариантах опытных плавов (таблица 7).

Промышленные испытания по выплавке ферросиликомарганца марки МнС17 с использованием окатышей из мелочи марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» проведены в условиях ТОО «ТМЗ».

Основной задачей исследования являлась оценка поведения опытных окатышей в условиях плавки в промышленной рудно-термической печи и влияния их на технико-экономические показатели.

Испытания проводились на электропечи № 3 мощностью 25 МВА на ступени напряжения 176-180 В и линейной силе тока 70 кА. Рудная часть базовой шихты состояла из 40% Жайремской руды и 60% марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» с содержанием 20% мелкой фракции. Для обеспечения стабильного содержания марганца в сплаве не ниже 65% состав шихты регулируется вводом до 40% богатой по марганцу Жайремской марганцевой руды. Химический состав марганцевой руды месторождения «Жайрем» представлен в таблице 9.

Таблица 9 – Химический состав марганцевой руды месторождения «Жайрем»

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

В опытных вариантах в состав рудной части шихты 20% руды месторождения «Западный Камыс» фракции 0-8 мм задавалась в окомкованном виде (варианты 2 и 3, таблица 10).

Результаты опытно-промышленных испытаний приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Техничко-экономические показатели выплавки ферросиликомарганца

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

Состав шихты во всех вариантах промышленного эксперимента рассчитывали на получение волластонит-анортитовых шлаков с основностью по  $(CaO + MgO)/SiO_2 = 0,6$  и содержанием  $MgO$  10%. В качестве флюса использовали доломит, а глиноземсодержащего материала – высокозольные борлинские угли.

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

По сравнению с базовым вариантом производительность печи увеличилась на 4% и 6%, а извлечение марганца на 2 и 3 % соответственно для 2 и 3 вариантов. На 4-8% снизилась кратность шлаков, и на 4-6 % уменьшился удельный расход электроэнергии. Сплав всех вариантов содержал не менее 65%  $Mn$  и 18%  $Si$  и соответствовал марке  $MnC17$ .

### **Заключение**

С использованием результатов физико-химических исследований разработана технология окомкования мелочи марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» с применением в качестве связующего глины Саздинского месторождения и выплавки ферросиликомарганца с использованием марганцевых окатышей.

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

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

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

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

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

5. Разработана и испытана в промышленных условиях Таразского металлургического завода технология производства безобжиговых марганцевых окатышей из высококремнистой марганцевой руды месторождения «Западный Камыс» фракции 0-5 мм без доизмельчения с использованием восстановителя и связующего материала, в качестве которого использовали глину Саздинского месторождения (Казахстан);

6. Проведены промышленные испытания и разработана технология выплавки ферросиликомарганца, которые показали, что опытные марганцевые окатыши по физико-химическим и технологическим характеристикам соответствуют требованиям, предъявляемым к шихтовым материалам для выплавки в рудно-термической печи марганцевых сплавов. Вывод из шихты мелочи фракций 0-8 мм и подача их в шихту в виде окускованного материала (окатышей) повысили технико-экономические показатели процесса плавки ферросиликомарганца марки МнС17.

## Список опубликованных работ по теме диссертации

### В рецензируемых журналах по перечню ВАК РФ:

1. Толымбекова Л.Б. Особенности металлургической переработки марганцевых руд месторождения «Западный Камыс» / Л.Б.Толымбекова, А.С. Ким // Электрометаллургия. 2012. – №9. – С.11.
2. Толымбекова Л.Б. . Исследование термических превращений в марганцевых рудах месторождения «Западный Камыс» и шихтах для выплавки силикомарганца в неизотермических условиях в токе воздуха / Л.Б. Толымбекова, А.С. Ким, А.К. Жунусов, А.А. Бабенко // Metallurg. – 2012. – №12. – С.47.
3. Толымбекова Л.Б. Определение кинетических параметров фазовых превращений в марганцевых рудах месторождения Западный Камыс и в окатышах из них при нагреве / Л.Б. Толымбекова, А.С. Ким, А.А. Бабенко // Расплавы. – 2013. – №4. – С. 90.

### В других изданиях:

4. Толымбекова Л.Б. Использование отходов ферросплавного производства / Л.Б. Толымбекова, Ж.О. Нурмагамбетов и др. // Сб. трудов межд. науч-практ. конф. «Валихановские чтения-11», Кокшетау. – 2006. – С. 54.
5. Толымбекова Л.Б. Использование отходов мелкой фракции ферросплавного производства / Л.Б. Толымбекова, Ж.О. Нурмагамбетов, А.К. Жунусов и др. // Межд. науч-практ. конф. «Наука и образование в XXI веке: динамика развития в Евразийском пространстве», Павлодар. – 2006. – С.112.
6. Толымбекова Л.Б. Изучение процесса окускования отходов ферросплавного производства / Л.Б. Толымбекова, Ж.О. Нурмагамбетов и др. // Вестник КазНТУ им. К.Сатпаева. – 2007. – №4. – С.131.
7. Толымбекова Л.Б. Изучение кинетических параметров в марганцевых окатышах / Л.Б. Толымбекова, И.Я. Корсукова, А.М. Акуов // Труды III-й Межд. Казахстанской металлург. конф. «Казахстанской Магнитке 50 лет», Темиртау. – 2010. – С.95.
8. Толымбекова Л.Б. Кинетика процесса обжига марганцевых окатышей / Л.Б. Толымбекова, Ж.О. Нурмагамбетов // Вестник ИнЕУ – 2011. – №1. – С. 105
9. Толымбекова Л.Б. Технология получения марганцевых окатышей для выплавки ферросиликомарганца / Л.Б. Толымбекова // Труды Всероссийской

научн-техн.конф., посвященной 310-летию уральской металлургии «Проблемы и перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», Екатеринбург. – 2011. – С.209.

10. Толымбекова Л.Б. Выплавка ферросиликомарганца из марганцевых окатышей в рудно-термической печи с мощностью трансформатора 200 кВА / Л.Б. Толымбекова, А.С. Ким // Межд. научн-практ.конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии», Караганда. – 2011. – С.470.

11. Толымбекова Л.Б. Разработка технологических параметров выплавки ферросиликомарганца с использованием марганцевых окатышей / Л.Б. Толымбекова, А.С. Ким // Сб. трудов Всероссийской научн-техн. конф. «Машиностроение – традиции и инновации», Юрга. – 2011. – С. 442.

12. Толымбекова Л.Б. Отработка технологических параметров выплавки ферросиликомарганца с использованием марганцевых окатышей в руднотермической печи мощностью 200 кВА/ Л.Б. Толымбекова, А.С. Ким // Вестник науки Сибири. – 2012. – №1(2). – С.348.

13. Толымбекова Л.Б. Оптимизация электрического режима плавки ферросиликомарганца за счет использования новых восстановителей/ Л.Б. Толымбекова, А.С. Ким // XXIII Всероссийская научно-практ.конф. «Энергетики и металлургии - настоящему и будущему России», Магнитогорск. – 2012. – С.47.