

Список литературы

1. Тыжнов В.И. Кремневосстановительный маргеновский процесс. – М.: ОНТИ, 1936. – 243 с.
2. Улучшение качества слитка путем воздействия вибрации на его кристаллизацию / Я.Н. Малиночка, Л.А. Близнюкова, Ю.Н. Яковлев и др. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1978. – №9. – С. 45-48.
3. Уолкер Дж. Л. // Жидкие металлы и их затвердевание. – М.: Металлургиздат, 1962. – С. 355-371.
4. Хворинов Н.И. Кристаллизация и неоднородность стали. – М.: Машгиз, 1958. – 392 с.

Рукопись поступила в редакцию 21.03.13

УДК 669. 053

З.З. ПАСТУШЕНКО, канд. техн. наук доц., Н.Г. РАДЬКО, ст. преподаватель
О.И. ДЗЮБА, канд. техн. наук, КМИ ГВУЗ «Криворожский национальный университет»

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ МАРГАНЦЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ

На основе термодинамического и кинетического анализа, а также лабораторных исследований разработана и проверена в полупромышленных условиях технология обесфосфоривания и обескремнивания марганецсодержащих продуктов для выплавки ферросплавов.

Общие запасы марганцевых руд в мире оцениваются в 19,5 млрд т. Основные запасы богатых руд сосредоточены в ЮАР. Запасы марганцевых руд в Украине составляют 15,5 % мировых и по большей части сосредоточены в Никопольском бассейне. Основная доля запасов (90 %) приходится на смешанные и карбонатные руды.

На нужды черной металлургии расходуется до 90 % добываемого марганцевого сырья. Фосфор в марганцевых концентратах, применяемый для выплавки ферросплавов, является наиболее вредной примесью. Для производства стандартных по фосфору ферросплавов ($P < 0,35$ %) удельное содержание его в концентратах не должно превышать (P/Mn) $< 0,0035$ %.

При механическом обогащении марганцевых руд фосфор на 90% переходит в концентраты, массовая доля его в концентратах из Никопольских руд составляет 0,16-0,22 %, удельное содержание фосфора составляет 0,0048 (в концентратах высших сортов) и 0,0085 (в низкосортных окисных и карбонатных концентратах).

Из таких концентратов по существующей технологии невозможно выплавить качественные (стандартные по фосфору) ферросплавы с $P < 0,35$ % за один передел.

В настоящее время для получения стандартных по фосфору марганцевых ферросплавов приходится выполнять дополнительную технологическую операцию - выплавку малофосфористого шлака (МФШ). Применение данной операции имеет ряд негативных сторон как с точки зрения технологии - высокое содержание кремнезема в шлаке, так и с точки зрения экономики - повышение себестоимости готовой продукции из-за использования двойного металлургического передела. Наконец, возникают значительные сложности с реализацией попутного металла из-за малого спроса на него в сталеплавильной отрасли.

Для получения качественных ферросплавов без выплавки МФШ ферросплавные заводы импортируют высококачественные природные малофосфористые концентраты ($P < 0,1$ %) из ЮАР по цене до 150 у.е./т, Австралии или из Габона по цене 110-120 у.е./т.

Это вызывает необходимость применения химических методов обогащения взамен операции выплавки МФШ.

Кроме этого, в связи с использованием в ферросплавном производстве в основном первосортных окисных руд, они практически будут отработаны к 2015-2018 годам.

Одним из возможных источников сырья могут быть запасы шламов в шламохранилищах. Только для Ордженкидзевского ГОКа это 123 млн.т (массовая доля в среднем Mn 12,02 %).

Для низкосортных окисных продуктов наиболее приемлемыми по технологическим, экономическим и экологическим соображениям являются щелочные методы обогащения, которые обеспечивают дефосфорацию и обескремнивания марганцеворудного сырья.

В связи различным минералогическим и химическим составом сырья, рабочие параметры процесса обесфосфоривания (температура, давление, состав шихты, массовая доля карбоната и

гидроксида натрия и др.) могут изменяться, поэтому необходимо провести термодинамический анализ изучаемой системы.

Перспективность использования предварительного термодинамического анализа заключается в том, что он позволяет сократить объем экспериментальных исследований, осуществить разумное их планирование и тем самым уменьшить время отработки процесса.

В современной термодинамике существует большое количество методов расчета равновесия химических реакций и фазовых превращений. При расчете процесса обесфосфоривания марганцеворудных концентратов требуется определить состава многокомпонентной гетерогенной химически реагирующей системы, включающей одновременно твердые, жидкие и газообразные компоненты. Поэтому для расчета такой системы более предпочтителен константный метод.

Поскольку данная система многокомпонентная и включает в себя вещества, находящиеся в различных агрегатных состояниях, изучаемую сложную систему разбивали на более простые составляющие (подсистемы) и суммарную энтропию вычисляли как сумму энтропии этих подсистем.

По изложенной методике был проведен термодинамический анализ процесса обесфосфоривания и обескремнивания концентрата, полученного после механического обогащения из руд. При расчете равновесного состава исходными данными является начальный состав и термодинамические свойства индивидуальных веществ.

Рассчитывались и анализировались элементарные системы: 1) Мп-Fe-Si-Na-Al-Mg-Ca-C - O-N в зависимости от температуры спекания, соотношения исходного концентрата и карбоната натрия; и 2) Мп-Fe-Si-Na-Al-Mg-Ca-H-O-N в зависимости от температуры при автоклавировании и массовой доли гидроксида натрия. Термодинамический расчет этих систем направлен на изучение условий образования Na_2SiO_3 .

Термодинамические исследования системы Mn-Fe-Si-Na-Al-Mg-Ca-C-O-N велись в температурном интервале 300-2000 К при давлении 0,1 МПа, а системы Fe-Si-Na-Al-Mn-Mg-Ca-H-O-N - 300-700 К и давлении 1,6 МПа.

Конденсированные вещества рассматривались в виде отдельных фаз, а также в виде твердых растворов. Газовая фаза представлена как смесь идеальных газов.

В ходе термодинамических расчетов варьировались рабочие параметры процесса:

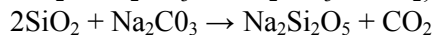
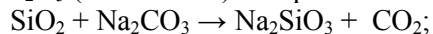
для содового метода соотношение оксида кремния к соде в марганецсодержащем продукте - S ($S = 1:2$; $S = 1:4$; $S = 1:6$; $S = 1:8$);

для автоклавного выщелачивания массовая доля NaOH - L ($L = 200 \text{ г/дм}^3$, $L = 300 \text{ г/дм}^3$; $L = 500 \text{ г/дм}^3$).

При расчете учитывались компоненты в газовой фазе Na, NaO, NaNO_2 , O, O_2 , CO, CO_2 ; N_2 , NO, NO_2 , H_2O .

В конденсированном состоянии учтены: Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO, SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, MnO_2 , MgO, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 , MgSiO_3 , Mg_2SiO_4 , MgAl_2O_4 , CaN_2O_6 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , CaSiO_3 , $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, NaOH, NaNO_3 , Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, NaFeO_2 , Na_2CO_3 , NaAlO_2 и др.

В результате проведения исследований по спеканию показано, что в интервале температур 300-2000 К конденсированная фаза содержит твердый раствор силикат образующих соединений MgSiO_3 (300 - 950 К), Mg_2SiO_4 (1000-2000К), CaSiO_3 (500-2000 К), Na_2SiO_3 (500-2000 К), $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (600-2000 К). Натриевые соли кремниевой кислоты образовались согласно реакции:



и устойчивы в интервале температур 1100-1800 К. В газовой фазе в интервале температур 300-2000 К присутствуют N_2 , O_2 , после 1000 К оксид азота NO, а начиная с 1600 К в газовой фазе появляются NO_2 , Na, O.

Изучение зависимости равновесных составов системы Mn-Fe-Si-Na-Al-Mg-Ca-H-O-N от температуры при $P = 1,6 \text{ МПа}$ и концентрации NaOH показало, что газовая фаза состоит из H_2O , N_2 , O_2 . В конденсированной фазе в интервале температур 600-650 К образуются Mg_2SiO_4 и CaSiO_3 , что влечет за собой снижение массового содержания Na_2SiO_3 до 0,055 моль/кг смеси. Наряду с образованием целевого продукта силиката натрия, начиная с температуры 350 К появляется феррит натрия. Согласно полученным данным термодинамического расчета можно сделать вывод о том, что максимальное количество целевого продукта соответствует 500-550 К.

Дальнейшие исследования были направлены на определение оптимальной массовой доли гидроксида натрия.

Обобщенные температурные зависимости суммарных концентраций твердой фазы, содержащей Na_2SiO_3 , CaSiO_3 , Mg_2SiO_4 , и твердой фазы свидетельствуют, что при автоклавном выщелачивании марганцевых концентрата оптимальная концентрацией щелочи является 200 г/дм^3 . Увеличение массовой доли NaOH до 500 г/дм^3 картину химических превращений практически не меняет, но наблюдается значительное снижение силикат образующих продуктов.

В результате термодинамического анализа рекомендованы рабочие параметры проведения процесса:

- температура автоклавного выщелачивания - $500\text{-}550 \text{ К}$;
- массовая доля NaO 200 г/дм^3 ;
- температура спекания - $100\text{-}1200 \text{ К}$;
- соотношение исходного SiO_2 в концентрате и соды - $1\text{:}4$.

Выполнен анализ энергетических затрат и влияние на их величину температуры процесса, давления и концентрации соды и гидроксида натрия. Удельные энергозатраты вычисляли из соотношения

$$Q_{\text{уд}} = (J_{\text{равн}} - J_{\text{исх}})/m$$

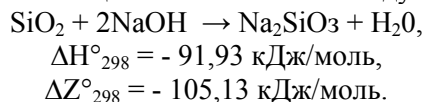
где $J_{\text{равн}}$ и $J_{\text{исх}}$ - полная энтальпия, отнесенная к 1 кг смеси, находящейся, соответственно, в исходном и равновесном (при заданных параметрах) состоянии, кДж/кг ; m - масса целевого продукта.

Далее в лабораторных условиях отрабатывалась предложенная технология. В рекомендуемом режиме изучалось влияние крупности, времени выщелачивания, температуры и других параметров на массовую долю примесей в концентрате. Установлены факторы, которые влияют на фильтруемость, выход и качество получаемого концентрата.

Показано, что комбинирование термообработки с автоклавным выщелачиванием позволяет получать химические концентраты с массовой долей марганца $43\text{-}45 \%$ и фосфора $0,05\text{-}0,06 \%$ из исходного сырья с массовой долей марганца $35\text{-}36 \%$ и фосфора $0,18\text{-}0,19 \%$.

Для оптимизации технологии изучена кинетика предлагаемых процессов.

В основе процесса автоклавного выщелачивания лежит следующая химическая реакция



Из уравнения и термодинамических характеристик реакции образования водорастворимого метасиликата натрия видно, что реакция возможна при комнатной температуре $\Delta Z^\circ_{298} < 0$, однако требует большого избытка щелочи, т.к. образующаяся по реакции вода сдвигает равновесие влево.

Реакция идет с выделением тепла $\Delta H^\circ_{298} < 0$ следовательно, подогрев реакционной смеси термодинамически невыгоден, хотя может быть полезен для увеличения ее скорости.

Константа равновесия реакции $K_p = 10^{18,4}$ имеет большую величину. Следовательно, при отсутствии тормозящих факторов (недостаточное раскрытие зерен SiO_2 , недостаточное перемешивание реагирующей смеси и т.д.) реакция должна заканчиваться полным превращением всего кремнезема в силикат натрия.

В реальных условиях 100% -й переход кремния и фосфора не возможен. Поэтому, с целью определения оптимальных параметров процесса и изучения зависимости скорости автоклавного выщелачивания от основных технологических параметров был проведен кинетический анализ процесса обескремнивания и обесфосфоривания.

Кинетический анализ этого процесса основан на экспериментальном определении зависимости степени превращения a от условий протекания реакции и математическом описании найденной зависимости

Степень превращения определяем по формуле

$$a = N_i / N_{i,\text{исх}}$$

где $N_{i,\text{исх}}$ и N_i - число молей i -того реагента соответственно в исходной системе и к моменту времени t , прошедшему от начала взаимодействия.

Выщелачивание кремнезема щелочью, можно представить состоящим из нескольких стадий:

1. Смачивание поверхности минералов раствором щелочи.
2. Собственно процесс взаимодействия между щелочью и минералом.

3. Насыщение поверхностного слоя раствора кремнезема и обеднение его активной щелочью.

4. Диффузия растворенных минералов из пограничного слоя и притока к этому слою едкой щелочи.

Так как лимитирующая стадия изучаемого процесса неизвестна, то скорость выщелачивания формально опишем стандартным кинетическим уравнением.

Концентрация реагентов к моменту времени τ , когда в раствор перешла часть выщелачиваемого компонента, определяется как

$$C_i = C_{0i} - v_i - (G_0 - G),$$

где: C_{0i} - начальная концентрация; v_i - изменение концентрации реагента, соответствующее переходу в раствор единицы массы выщелачиваемого вещества.

При экспериментальном изучении кинетики автоклавного выщелачивания фосфора и кремния из марганецсодержащего сырья определялась зависимость степени выщелачивания (степени превращения) от продолжительности процесса при различной температуре. Максимальная степень превращения SiO_2 (85,2 %) достигается при температуре 250°C и времени процесса 1,5 часа, а максимальная степень обесфосфоривания (85,4%) - при $t = 240^\circ\text{C}$, $\tau = 1,0$ час.

Расчет кинетических характеристик и подбор кинетического уравнения, более полно описывающее процесс автоклавного выщелачивания, выполнен с использованием различных механизмов гетерогенных процессов. Критериями выбора математической модели являются коэффициенты корреляции γ прямой в координатах кинетического уравнения, а также уравнения Аррениуса и минимум функции

$$f\{a(\tau), T(\tau), E, Z\} = K,$$

где T - температура; E - энергия активации; Z - предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса. K - величина зависящая от степени превращения.

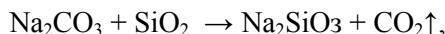
При расчете кинетических параметров процесса автоклавного выщелачивания установлено, что высокое значение коэффициента корреляции (γ) и минимальное значение среднеквадратичного отклонения (S) соответствует математическим моделям на границе раздела фаз. Из этих двух уравнений лучшие статистические показатели для обескремнивания соответствуют уравнению

$$k \tau = 1,5[1 - (1 - a)^{1/3}]^2,$$

а для обесфосфоривания уравнению

$$k \tau = 3/2[(1 - 2a/3) - (1 - a)^{2/3}]$$

Так как в основе процесса спекания марганецсодержащего концентрата с содой лежит химическая реакция



которая сопровождается резким изменением массы вещества, то поэтому для расчета кинетических характеристик был использован термогравиметрический метод.

Максимальное значение степени превращения (95,7 %) при обескремнивании марганцевого концентрата достигается при температуре 900 °C, времени спекания 2 часа. Полученные результаты адекватно описываются уравнением одномерной диффузии

$$k \tau = 0,5a^2.$$

В полупромышленных условиях проведены испытания предложенной технологии с наработкой опытных партий концентрата. При этом были уточнены параметры основных стадий технологического процесса. Получены исходные данные для разработки технологического задания при проектировании цеха по производству химического марганцевого концентрата.

Далее концентраты были испытаны при выплавке в лабораторных условиях высокоуглеродистого ферромарганца, среднеуглеродистого ферромарганца и силикомарганца. Результаты лабораторных плавов из концентратов химического обогащения показали, что применение опытных концентратов позволяет получить сплавы с фосфором до 0,3% без подшихтовки малофосфористого шлака. Кроме того, применение опытных концентратов повышает извлечение марганца на 10 % и существенно снижает кратность шлака.

Вывод. Таким образом, в результате проведения химического, минералогического и термодинамического анализа марганецсодержащих систем показана возможность получения высококачественных продуктов с минимальным содержанием фосфора и кремния. Лабораторные исследования подтвердили это. Получены образцы продуктов с массовой долей марганца 43-45

% и фосфора 0,05-0,06 %. Проведены лабораторные плавки с получением марганцевых сплавов. Показана эффективность предлагаемой технологии.

Необходимо продолжить исследования с целью получения марганцевых концентратов для порошковой металлургии.

Список литературы

1. Зеликман А. Н., Вольдеман Г.М. Теория гидрометаллургических процессов.- М.: Интермет Инжиниринг, 2003. - 464 с.
2. Каковский И.А., Набойченко С.С. Термодинамика и кинетика гидрометаллургических процессов.- Алма-Ата:Наука, 1986.-272 с.

Рукопись поступила в редакцию 21.03.13

УДК 622.785:669.74

В.В. КРИВЕНКО, В.М. СЕРВЕТНИК, кандидаты техн. наук, доц.,
В.В. БЕЛОУС, КМИ ГВУЗ «Криворожский национальный университет»
А.Н. ОВЧАРУК, д-р техн. наук, проф., Национальная металлургическая академия Украины
И.И. КУЧЕР, ООО «Проминтэк»

ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ МАРГАНЦЕВОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ

Приведены аналитические исследования отечественной и зарубежной марганцеворудной сырьевой базы, сравнение показателей качества марганцевых руд и концентратов, а также приведены технические требования, предъявляемые к качеству марганецсодержащих материалов используемых для выплавки ферросплавов.

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. В Украине балансовые запасы составляют около 2 млрд т. Более 70 % отечественных марганцевых руд труднообогатимы и относятся к карбонатным и окисно-карбонатным разновидностям. Отличительной особенностью марганцевых руд отечественных месторождений является относительно невысокое содержание марганца и повышенная концентрация фосфора и кремнезема [1], что не позволяет, в отличие от большинства зарубежных руд, использовать сырье без предварительного обогащения и окискования.

Анализ исследований и публикаций. Поскольку технический уровень производства марганцевых ферросплавов определяется, прежде всего, качеством используемого сырья, то для адекватности его оценки необходимо сопоставить показатели качества марганцевых концентратов, производимых в Украине и за рубежом (табл. 1 и 2).

Таблица 1

Технические требования, предъявляемые к качеству марганцевых руд и концентратов для выплавки ферросплавов

Компонент	Массовая доля, %							
	Ферромарганец				Силикомарганец			
	Украина Ic	Западная Европа		США «А»с	Украина Пс	Западная Европа		США «Б»с
Mn, не менее	43,0	48,0	46,0	46,0	34,0	44,0	40,0	40,0
Fe, не более	-	-	7,5	8,0	-	9,0	12,0	16,0
SiO ₂ , не более	-	7,0	9,0	12,0	-	10,0	12,0	15,0
P, не более	-	0,12	0,15	0,18	-	0,15	0,15	0,30

Примечание: указаны требования к Никопольским окисным концентратам и рудам и концентратам зарубежных стран.

Таблица 2

Сравнение фактических показателей качества марганцевых концентратов, %

Компонент	Украина		Австралия	Габон	Бразилия	ЮАР
	Ic	Пс				
Mn	43,7	36,1	48,5	51,0	49,0	51,0
P	0,19	0,17	0,09	0,10	0,09	0,04
SiO ₂	13,1	26,1	6,8	2,6	2,5	4,8

Постановка задания. Трудности с производством конкурентоспособных марганцевых сплавов на отечественном сырье с относительно невысокими технико-экономическими показателями.