

Я. В. Мянновская /к. т. н./,
Ю. С. Пройдак /д. т. н./, В. В. Турищев
Национальная металлургическая академия
Украины

И. Ю. Филиппов /к. т. н./
ПАО «Никопольский завод ферросплавов»

Управление процессом получения марганцевого агломерата варьированием соотношения компонентов в исходной шихте

Рост выпуска стали сопровождается увеличением выпуска ферросплавов. При обогащении марганцевых руд образуются большие объемы тонкодисперсных концентратов. Рассмотрены условия их окучкования методом агломерации. Качество опытного агломерата зависит от ряда технологических факторов. Предложено использовать в качестве связующего продукт переработки торфа. (Ил. 2. Табл. 2. Библиогр.: 8 назв.).

Ключевые слова: марганцевый концентрат, агломерат, состав шихты, моделирование, спекание

Growth of steel production is accompanied by increased production of ferroalloys. With enrichment of manganese ore produced large amounts a finely dispersed concentrates. Considered the conditions of their agglomeration by sintering. The quality experienced agglomeration depends on several technical factors. Proposed to use as the binder a product of processing of peat.

Key words: manganese concentrate, agglomerate, charge composition, modeling, sintering

Отличительной особенностью украинской ферросплавной промышленности является ориентация на выпуск прежде всего марганцевых ферросплавов, что связано с наличием в Украине больших запасов марганцево-рудного сырья. В Украине балансовые запасы марганцевых руд составляют около 2 млрд т. Около 70 % отечественных марганцевых руд относятся к карбонатным и окисно-карбонатным разновидностям и являются труднообогатимыми. Добываемая из недр сырая марганцевая руда вследствие высокого содержания компонентов пустой породы подвергается обогащению по различным технологическим схемам. Имеются сведения [3], 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.

Прямое использование этих концентратов при производстве ферросплавов сопровождается определенными трудностями технологического характера. Это связано с возможностью во-

влечения в металлургический передел небольших объемов мелкодисперсных фракций отходов обогащения марганцевой руды, что не решает задачи полной их утилизации.

Наиболее известным освоенным промышленным способом окучкования отечественного марганцево-рудного сырья, получившим развитие в последнее десятилетие, является агломерация. Использование марганцевого агломерата в шихте электропечей изучалось многими авторами [4–7] и имеет экономическую целесообразность. Увеличение прочности агломерата является одним из важных его свойств, а кроме того, агломерат должен обладать рациональными величинами основности, восстановимости, температур размягчения. Такой набор его свойств определяет поведение агломерата в ферросплавной печи.

Одним из основных требований, предъявляемых к качеству марганцевых концентратов, является гранулометрический состав, крупность частиц находится в сильной зависимости от применяемого способа обогащения (табл. 1).

Таблица 1

Гранулометрический состав марганцевых концентратов различных способов обогащения

Фракция, мм	Концентрат			
	пенной сепарации	флотационный 1-го сорта	флотационный 2-го сорта	обратной флотации
1–0,5	17,86	–	–	–
0,5–0,6	61,45	–	–	–
0,2–0,074	19,53	51,15	50,0	69,76
–0,074	1,11	48,85	50,0	30,84

Рассеву подвергалась отобранная проба концентрата 2-го сорта Ордженикидзевского ГОК. Концентрат имел зернистую кристаллическую структуру с определенной крупностью (табл. 2).

Таблица 2

Результат гранулометрического анализа пробы зернистого концентрата 0–1 мм

Класс крупности, мм	-0,063	+0,063	+0,4	+1
Содержание фракции, %	1,9	67,1	26,7	3,9

Таким образом, основная часть исследованного концентрата 2-го сорта представлена мелкой фракцией 0–1 мм, имеющей низкое содержание марганца. Минералогический состав характеризуется значительным содержанием кварца SiO_2 , имеет зернистый характер и не обеспечивает достаточно хорошую комкуемость аглошихты. Совершенствование процесса окомкования возможно через состав шихты, добавкой в шихту вяжущих материалов.

Термодинамическое моделирование распределения компонентов между фазами при получении марганцевого агломерата

С целью определения оптимальных параметров процесса получения агломерата (температуры, количества восстановителя, состава газовой фазы) был выполнен термодинамический анализ системы Mn-P-Si-Fe-Ca-K-Na-H-C-O-N при использовании в качестве восстановителя углерода. Расчет равновесного состава указанной системы проводили в воздушной среде при давлении 0,1 МПа в температурном интервале 400–1400 К. Анализ полученных результатов показал, что при отсутствии восстановителя в газовой фазе присутствуют только кислород, азот и пары воды, а конденсированная фаза представлена марганецсодержащими соединениями: MnO_2 , Mn_2O_3 и Mn_3O_4 . Дополнительный ввод углеродистого восстановителя изменяет равновесный состав как газовой, так и конденсированных фаз системы. Введение в шихту недостаточного, по сравнению со стехиометрическим, количества восстановителя приводит лишь к частичному восстановлению диоксида марганца с образованием Mn_2O_3 . Максимальное количество Mn_3O_4 образуется при добавлении 9 % 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 %.

Представляет интерес оценка влияния ввода CaO на состав конденсированных равновесных фаз, поскольку ввод третьего компонен-

та изменяет соотношения активностей компонентов. Результаты термодинамического моделирования показали образование соединений, стабильных при высоких температурах: MnO , $CaO \cdot SiO_2$, $2MnO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot 2SiO_2$, SiO_2 , $MnO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot SiO_2$, CaO . Для системы $MnO-CaO-SiO_2$ исследовали влияние температуры и основности на распределение фаз. Расчеты выполнены в интервале 1100–1450 °С при основности 0,286 и содержании MnO 48 % (рис. 1).

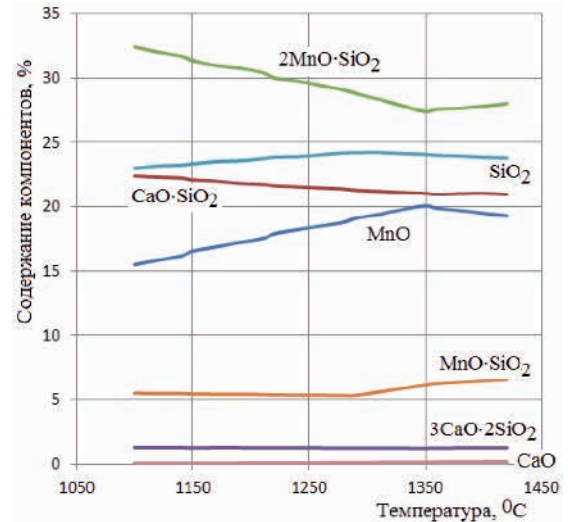


Рис. 1. Влияние температуры на равновесный состав фаз

С повышением температуры вплоть до температуры 1350 °С увеличивается количество свободного оксида MnO , поскольку вероятность связывания MnO в тейфройт уменьшается. Однако за счет плавления $2MnO \cdot SiO_2$ выше температуры 1350 °С количество свободного оксида марганца уменьшается. Дальнейшие расчеты были проведены при постоянной температуре (1350 °С) с целью более детального анализа влияния основности на равновесный состав фаз (рис. 2).

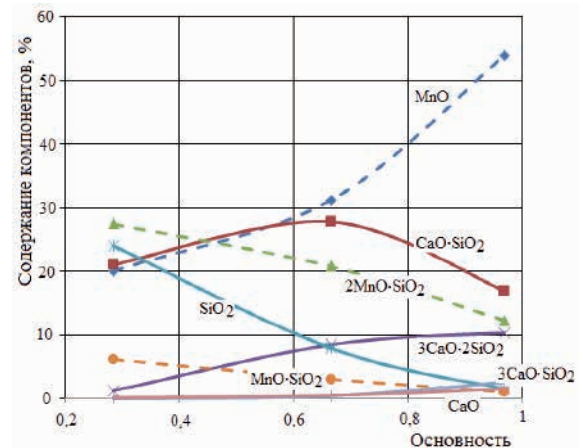


Рис. 2. Изменение равновесного состава фаз в системе $MnO-CaO-SiO_2$ в зависимости от основности шлака при температуре 1350 °С и содержании MnO 48 %

Увеличение основности при постоянном количестве оксида марганца в тройной системе $MnO-CaO-SiO_2$ приводит к снижению количества соединений, содержащих MnO , в частности $2MnO \cdot SiO_2$ и $MnO \cdot SiO_2$, и приводит к увеличению свободного оксида MnO , что должно облегчать восстановление марганца. Увеличение основности приводит к исключению свободного оксида SiO_2 , который переходит в соединения с CaO , такие как $CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot 2SiO_2$, а при основности 0,6 появляются заметные количества оксида $3CaO \cdot SiO_2$. На кривой изменения равновесного состава фазы $CaO \cdot SiO_2$ наблюдается максимум при основности 0,6–0,7, дальнейшее увеличение основности приводит к снижению содержания $CaO \cdot SiO_2$, что, в свою очередь, увеличивает содержание свободного оксида MnO . Таким образом, предварительные термодинамические расчеты показывают, что повышение количества свободного оксида марганца в рассматриваемой системе связано с определенным значением основности, достижение которого обеспечивает преимущественное связывание кремнезема в соединение $3CaO \cdot 2SiO_2$.

Добавка связующего приводит к улучшению комкуемости, упрочнению гранул во влажном и высушенном состоянии. Следует отметить, что использование неорганических связующих (бентонит, известь и т. д.), наряду с положительным влиянием на перечисленные показатели процесса окомкования, оказывают отрицательное влияние на качество агломерата, в первую очередь при вводе связующих снижается содержание полезных компонентов в агломерате, т. е. неизбежен процесс разубоживания.

Нами предложено использовать реагент торфгидроксидный, учитывая его многофункциональность. Введение этого материала, для которого характерно минимальное содержание вредных примесей, в качестве одного из компонентов аглошихты позволяет заменить часть коксика, используя при этом энергетический потенциал торфа (углерода и горючих газов), и повысить металлургическую ценность агломерата.

В лабораторных условиях НМетАУ проведены спекания с использованием мелкозернистого марганцевого концентрата. На тарельчатом лабораторном грануляторе проведено окомкование исходной аглошихты следующего состава: концентрат (–1 мм) – 1400 г; возврат (5–10 мм) – 400 г; марганцевая руда (0–10 мм) – 350 г; топливо (коксик + антрацит) – 250 г. При использовании выбранных связующих их количества, вводимые сверх 100 % шихты без учета воды, составляли около 8 %. При проведении ряда опытных спеканий использовали торфгидрооксид-

ный, взамен части коксика. Перед окомкованием предварительно перемешанной аглошихты вводили сверх 100 % шихты 100 г воды. При приготовлении аглошихт опытных составов связующие вводили поочередно. Для улучшения условий накатывания исходных компонентов и более равномерного их распределения в окатышах (коксика, торфа, тонкодисперсного концентрата и связующего) использовали фракцию (+8 мм). Установлено, что показатель прочности окатышей в зависимости от вида связующего убывал в следующей последовательности: торф – 84 %, жидкое стекло – 82 %, бентонит – 56 %, каолин – 11 %. Наименьшая прочность окатышей соответствовала шихте с крахмалом (около 7 %).

Для варианта с использованием торфа гидрооксидного установлено образование двух зон спекания. Опережающее развитие (продвижение) первой зоны спекания, очевидно, обусловлено более высокой реакционной способностью пироуглерода, образующегося в процессе тепловой деструкции торфа, активированного при данном соотношении видов топлива и их фракционного состава. Подобный эффект впервые был обнаружен авторами работы [8], который, по их мнению, вызван увеличением расхода углерода, приводящим при общем снижении вертикальной скорости спекания к более быстрому перемещению зоны высоких температур и ее отрыву от зоны горения топлива. Нами установлено, что вторая зона спекания, образующаяся при горении углерода кокса одновременно с первой, отстает от нее в своем скоростном развитии. Это приводит к изменению механизма физико-химических превращений, существенно отличающегося от процессов, характерных для спекания при введении в аглошихту только одного вида топлива – коксика.

Установлено, что каждый элементарный слой шихты при его спекании подвергается последовательной тепловой обработке вначале в более низкотемпературной зоне, нагревающей его до температуры размягчения, и в дальнейшем в более высокотемпературной зоне. С учетом расширения общей зоны спекания оксидного материала, для которого характерны достаточно высокие температуры размягчения (~1200 °C), образуется достаточное количество жидкой оксидной фазы, которая за более длительное время своего существования полнее обтекает кусочки нерасплавившейся шихты. В последующем, после интенсивного охлаждения потоком просасываемого воздуха, это приведет к увеличению прочности спека. Установленное повышение пористости агломерата на 5–7 %, очевидно, объясняется выделением пирогазов, образующих-

ся при тепловой деструкции торфа, горение которых ускоряется благодаря наличию в составе торфа собственного кислорода.

Можно предположить, что изменением соотношения торф/коксик, можно регулировать протяженность буферной зоны, увеличивая или уменьшая опережение первой зоны, где происходит размягчение шихты. При определенной, минимальной доле торфа следует ожидать наложения двух зон. В этом случае спекание будет происходить в одной общей термической зоне. Этот эффект, вероятно, может быть достигнут и при уменьшении фракционного состава коксика (до пределов, не снижающих прочность сырых гранул и доставку кислорода к «закомкованному» углероду), что приведет к выравниванию реакционной способности обоих видов топлива. Таким образом, положительная роль буферной зоны, где создаются достаточно высокие температуры, сводится к расширению временного интервала термической обработки шихты, что в итоге приводит к увеличению прочности агломерата.

Библиографический список

1. Гасик М. И. Марганец / Гасик М. И. – М.: Металлургия. – 1992. – 608 с.
2. Развитие производства марганцевых ферросплавов в электропечах. / Б. М. Сафонов, В. В. Мураховский // Сталь. – 1983. – № 5. – С. 5–7.
3. Исследование газодинамики содержимого ванны электропечи РПЗ-48, выплавляющей силикомарганец / В. И. Нежурин, Э. С. Карманов, И. Г. Кучер // Проблемы научно-технического прогресса электротермии неорганических материалов. Тезисы докл. республ. научно-технической конференции. – Днепропетровск, 1989. – С. 30–31.
4. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов / М. И. Гасик, Н. П. Лякишев // СП Интермет Инжиниринг. – 1999. – 764 с.
5. Получение офлюсованного марганцевого агломерата и выплавка высокоуглеродистого ферромарганца / М. Н. Гасик, В. Т. Зубанов, Б. В. Щербицкий [и др.] // Сталь. – 1982. – № 9. – С. 51–53.
6. Утков В. А. Высокоосновной агломерат / В. А. Утков. – М.: Металлургия, 1977. – 156 с.
7. Гамаюнов Н.И. Ионнообменные процессы и электрокинетические явления в набухающих природных и синтетических ионитах / Н. И. Гамаюнов, В. И. Косов, Б. И. Масленников. – Тверь, 1997. – 156 с.
8. Базанов Ф. М. Агломерация индийской руды Ражхара / Ф. М. Базанов, Е. Ф. Вегман, С. К. Гупта. // Изв. ВУЗов. ЧМ. – 1965. – № 5. – С. 17–20.

Поступила 01.10.2015

