

Карагандинский технический университет

УДК 669.168

На правах рукописи

**ЕСЕНГАЛИЕВ ДАУРЕН АМАНГЕЛЬДИЕВИЧ**

**Разработка технологии выплавки рафинированного ферромарганца с использованием высокоосновных марганцевых руд и специальных комплексных сплавов**

6D070900 – Metallurgia

Диссертация на соискание степени  
доктора философии PhD

Научные консультанты  
доктор технических наук,  
профессор  
А.З. Исагулов

доктор технических наук,  
профессор  
С.О. Байсанов

Зарубежный научный консультант  
доктор технических наук,  
О.В. Заякин  
(ИМЕТ УрО РАН, Россия)

Республика Казахстан  
Караганда, 2020

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |    |
|--|----|
| <b>НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ</b> .....  | 4  |
| <b>ОПРЕДЕЛЕНИЯ</b> .....   | 5  |
| <b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ</b> .....  | 6  |
| <b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....  | 7  |
| <b>1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА<br/>РАФИНИРОВАННЫХ МАРОК ФЕРРОМАРГАНЦА</b> .....   | 11 |
| 1.1 Анализ производства и потребления марганецсодержащего сырья...   | 11 |
| 1.2 Особенности силикотермии рафинированного ферромарганца.....  | 19 |
| 1.3 Проблемы производства рафинированных марок ферромарганца.....  | 22 |
| 1.4 Постановка задач исследований.....   | 27 |
| <b>2 ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ<br/>МАРГАНЦА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ</b> .....  | 28 |
| 2.1 Конгруэнтная подсистема $MnO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ в области составов<br>шлаков рафинированных марок ферромарганца.....   | 28 |
| 2.2 Установление тетраэдра, характеризующих составы шлаков<br>рафинированного ферромарганца.....   | 34 |
| 2.3 Термодинамические аспекты восстановления марганца при карбо и<br>металлотермии.....  | 37 |
| 2.4 Термодинамическое моделирование процесса восстановления<br>марганца при выплавке рафинированного ферромарганца<br>металлотермическим способом.....               | 42 |
| 2.5 Экспериментально-статическое моделирование процесса и влияния<br>различных факторов на степень извлечения марганца.....  | 46 |
| 2.6 Выводы по разделу.....   | 51 |
| <b>3 РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ<br/>ОСНОВ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА РАФИНИРОВАННОГО<br/>ФЕРРОМАРГАНЦА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АМС</b> .....                      | 53 |
| 3.1 Исследование способности использования высокоосновных<br>марганцевых руд и алюмосиликомарганца для выплавки<br>рафинированного ферромарганца.....                | 53 |
| 3.2 Дифференциально-термический анализ фазовых превращений и<br>тепловых эффектов в шихте для выплавки рафинированного<br>ферромарганца при непрерывном нагреве..... | 58 |
| 3.3 Исследование термических процессов при восстановлении<br>марганцевого сырья методом неизотермической кинетики.....   | 61 |
| 3.4 Лабораторные опыты по выплавке рафинированного<br>ферромарганца с применением специальных комплексных сплавов в<br>индукционной печи.....                        | 71 |
| 3.5 Выводы по разделу.....   | 73 |
| <b>4 ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШЛАКОВ<br/>РАФИНИРОВАННОГО ФЕРРОМАРГАНЦА</b> .....  | 74 |

|  |            |
|--|------------|
| 4.1 Вязкость и температура начала кристаллизации шлаков.....   | 74         |
| 4.2 Электропроводность шлаков.....   | 80         |
| 4.3 Минералогический состав шлаков.....  | 82         |
| 4.4 Выводы по разделу.....   | 87         |
| <b>5 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ<br/>РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ<br/>РАФИНИРОВАННОГО ФЕРРОМАРГАНЦА В<br/>КРУПНОЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ.....</b> | <b>88</b>  |
| 5.1 Крупнолабораторные испытания технологий выплавки<br>рафинированного ферромарганца на руднотермической печи 0,1 МВ·А..                              | 88         |
| 5.2 Техничко-экономические показатели производства рафинированного<br>ферромарганца по разработанной технологии.....                                   | 96         |
| 5.3 Выводы по разделу.....   | 96         |
| <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>   | <b>98</b>  |
| <b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>   | <b>101</b> |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ А – Патент на изобретение .....</b>  | <b>107</b> |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б - Акт о внедрении результатов научно-<br/>исследовательской работы в учебный процесс КарГУ .....</b>                                   | <b>108</b> |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ В – Акт о проведении экспериментальных испытаний<br/>по выплавке рафинированного ферромарганца .....</b>                                 | <b>109</b> |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ Г – Письмо-поддержка .....</b>   | <b>110</b> |

## НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:  
ГОСТ 4756-91 (ИСО 5447-80). Ферросиликомарганец. Технические требования и условия поставки.

ГОСТ 4755-91. Ферромарганец низкоуглеродистый. Технические требования и условия поставки.

ГОСТ 4755-91 (ИСО 5446-80). Ферромарганец среднеуглеродистый. Технические требования и условия поставки.

ГОСТ 22772.2-96. Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Метод определения содержания марганца (общего).

ГОСТ 22772.4-96. Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Метод определения содержания железа (общего).

ГОСТ 22772.6-96. Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Метод определения содержания фосфора.

ГОСТ 11069-74. Алюминий первичный.

ТУ 645 РК560-41-47-10-2000. Известь свежобожженная.

## ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

**Анализ термогравиметрический** – метод количественного химического анализа, основанный на измерении массы образца при изменении температуры.

**Вязкость** – важная характеристика оксидных расплавов, она дает представление о большей или меньшей текучести расплава (технологическое свойства шлака) и зависит от его состава и строения.

**Диаграмма состояния** – графическое изображение состояние фаз, образующихся в результате взаимодействия компонентов сплава в условиях термодинамического равновесия при различных температурах.

**Колоша** – порция единовременно загружаемых в шахтную печь рудных материалов, флюсов и твердого топлива с определенным соотношением компонентов.

**Колошник** – верхняя часть ферросплавной руднотермической печи.

**Компоненты** – вещества, образующие систему.

**Кратность шлака** – отношение количества шлака к массе металла.

**Основность** – отношение основных оксидов шлака к кислотным.

**Сплав** – вещество полученное сплавлением или спеканием двух или более компонентов.

**Фаза** – однородная по химическому составу и микроструктуре часть системы, отделенная от других частей системы границей раздела, при переходе через которую структура и свойства системы резко меняются.

**Шихта** – смесь сырьевых материалов, а в некоторых случаях и топлива, подлежащая переработке в металлургических печах.

**Электропроводность** – физическое свойство материалов, которое характеризует способность пропускать электрический ток под воздействием электрического поля. Является важным свойством материалов при их переработке в электропечах.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

|   |  |
|---|--|
| A   | – достоверные и подготовленные запасы для разработки                                 |
| B   | – подготовленные запасы для разработки с учетом потерь                               |
| C <sub>1</sub> и C <sub>2</sub>                       | – прогнозные запасы по данным геологической и геофизической разведок, соответственно |
| CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> | – Анортит  |
| CaO·SiO <sub>2</sub>                                  | – Воллостонит  |
| 2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> | – Геленит  |
| 2CaO·SiO <sub>2</sub>                                 | – Ларнит   |
| MnO   | – Манганозит   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub>      | – Муллит   |
| MnO·SiO <sub>2</sub>                                  | – Родонит  |
| 2MnO·SiO <sub>2</sub>                                 | – Тефроит  |
| FeO·SiO <sub>2</sub>                                  | – Фаялит   |
| АМС   | – Алюминий-марганец-кремний  |
| ДТА   | – Дифференциально-термический анализ   |
| ДТГ   | – Дифференциальная термогравиметрия  |
| ИМЕТ УрО РАН  | – Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук                 |
| МИСиС   | – Московский государственный институт стали и сплавов                                |
| КазНИТУ   | – Казахский национальный исследовательский технический университет                   |
| КарГУ   | – Карагандинский технический университет   |
| НИОКР   | – Научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы                           |
| ПГУ   | – Павлодарский государственный университет   |
| РИР   | – Рудно-известковый расплав  |
| ТГ  | – Термогравиметрия   |
| ХМИ   | – Химико-металлургический институт   |
| ЧЭМК  | – Челябинский электрометаллургический комбинат                                       |
| IMnI  | – International Manganese Institute  |
| RPA   | – Risk & Policy Analysts   |
| USGS  | – United States Geological Survey  |

## ВВЕДЕНИЕ

**Современные состояние проблемы.** Для развития черной металлургии и улучшение потребительских свойств необходимо создать новых высокоэффективных, малоотходных технологии. Такого же подхода требует и производства марганецсодержащих ферросплавов (ферросиликомарганец, высокоуглеродистый и рафинированный ферромарганец) которые используются при выплавке конструкционных и износостойких сталей. В процессе легирования марганцем повышается прочность и улучшается ковкость и прокатываемость стали [1]. При содержании в стали 0,8-1,8% Mn увеличивается его вязкость и хладостойкость, а при содержании 12-14% Mn улучшаются прочностные свойства стали и имеет необычно износоустойчивость и упругость. Марганец, обладая высоким химическим сродством к сере и к кислороду образуют соединений  $MnO$  и  $MnS$ , которые при кристаллизации металла выделяется в виде твердых, случайно расположенных включений. Поэтому применение марганца предотвращает красноломкость металла [2]. В сталеплавильной отрасли для легирования стали, в зависимости от их функционального назначения, используют в основном ферромарганец – сплав марганца и железа и ферросиликомарганец и различные марки ферромарганца, среди которых особое место отводят рафинированному ферромарганцу.

Рафинированные (средне- и низкоуглеродистые) марки ферромарганца используется в высокопрочных латунях (до 5% Mn), необходимых, в частности, для изготовления винтов кораблей, в порошкообразном виде – для изготовления покрытий сварочных электродов. Основными странами производителями являются: Китай, Норвегия, Южная Корея, Япония и ЮАР [3]. В Казахстане до сегодняшнего дня не освоено производства рафинированных марок ферромарганца, хотя есть все возможности, а именно сырьевые ресурсы, электродуговые печи рафинировочного типа для расширения сортамента производимых марганцевых ферросплавов, путем организации рафинированных марок ферромарганца. Расширение производства марганецсодержащих ферросплавов является одним из перспективных направлений развития металлургии нашей страны. Важным моментом при этом является снижение их стоимости, но при этом отвечающим качеством (как легирующих сплавов на основе марганца) за счет применения новых высокоэффективных технологий.

**Актуальность проблемы.** В настоящее время основные производители марганцевых ферросплавов ощущает дефицит в качественных рудах. В связи с этим обстоятельством вовлечение в производство ранее не используемого бедного марганцеворудного сырья становится неизбежным фактом во всем мире.

Одним из существенных недостатков в силикотермии рафинированного ферромарганца является саморассыпания конечных отвальных шлаков, не пригодного для дальнейшей переработки, что наносит серьезный экологический ущерб близлежащим населенным пунктам. Кроме этого,

значительно ухудшилось технико-экономические показатели рафинированного ферромарганца за счет неоправданного увеличения коэффициентов удельного расхода шихтовых материалов и электроэнергии, низкому извлечению ведущего элемента, высокому содержанию углерода в сплаве и увеличению кратности шлака.

Поэтому необходимость использования бедных марганцевых руд, решения проблемы стабилизации конечных отвальных шлаков, получение сплава с низким содержанием углерода и улучшения технико-экономических показателей выплавки рафинированного ферромарганца очевидна и по-прежнему весьма актуальна.

**Цель работы.** Разработка технологии выплавки рафинированного ферромарганца из высокоосновных марганцевых руд и специальных комплексных ферросплавов.

**Задачи исследования:**

– изучение закономерностей фазового строения многокомпонентной оксидной системы  $MnO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$  для установления областей составов, непосредственно характеризующих шлаки производства рафинированного ферромарганца;

– выполнение термодинамических расчетов для оценки восстановления марганца при электротермии рафинированного ферромарганца;

– изучение кинетики взаимодействия марганцевой руды с кремнистым и кремнеалюминиевым восстановителями;

– экспериментальное моделирование процесса производства рафинированного ферромарганца в лабораторной индукционной печи;

– экспериментальное изучение физических свойств полученных шлаков;

– разработка и крупно-лабораторные испытания технологии выплавки рафинированных марок ферромарганца.

**Объект исследования.** Объектом исследования являются первичные марганцевые руды месторождения «Ушкатын III», комплексный сплав алюмосиликомарганец и выплавки из них рафинированного ферромарганца металлургическим способом.

**Методы исследования.** В работе использовались различные методы поиска, широко применяемые и показавшие свою адекватность в прикладных физико-химических исследованиях сложных металлургических процессов. Были использованы методы расчета термодинамических данных и моделирования фазовых равновесий в многокомпонентных системах, моделирования высокотемпературных процессов восстановления в лабораторной индукционной печи. Дериватографический анализ тепловых эффектов проводился на оборудовании Derivatograph Q-1000 системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey. Определение петрографии руды и шлаков выполняли на стандартном оборудовании, предусмотренном ГОСТами. Химический анализ сырья и продуктов пирометаллургической переработки осуществлялся лабораторией химического анализа Химико-металлургического института им. Ж. Абишева.



### **Научная новизна:**

– уточнено и изучено фазовый состав четырехкомпонентной оксидной системы  $\text{MnO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и создана математическая модель фазовой структуры для всех элементарных тетраэдров данной системы;

– определено, то что область кристаллизации фаз в системе  $\text{MnO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  при использовании комплексного сплава АМС смещается в квазисистему  $\text{C}_2\text{S-C}_2\text{AS-M-M}_2\text{S}$ ;

– методами неизотермической кинетики получены экспериментальные данные и выполнены количественная оценка кажущейся энергии активации, протекающих при электротермии ферромарганца с различными восстановителями, в том числе с комплексным сплавом АМС;

– экспериментальным путем показана принципиальная возможность выплавки рафинированного ферромарганца в индукционной тигельной печи из высокоосновных марганцевых руд и с использованием в качестве восстановителя кремнеалюминиевых ферросплавов (получен патент РК);

– установлено, что повышение содержание глинозема до 10% шлаковом расплаве улучшает термофизические свойства, что доказывает эффективность использования кремнеалюминиевого восстановителя;

– установлено, что минералогический состав шлаков выплавки рафинированного ферромарганца с применением кремнеалюминиевого восстановителя (АМС) включает геленит, ларнит и манганозит;

– крупнолабораторными испытаниями показана принципиальная возможность применения комплексного сплава – АМС при электротермии ферросплавов.

**Практическая ценность.** Разработана технология выплавки рафинированного ферромарганца с использованием в качестве восстановителя комплексного сплава АМС в укрупненно-лабораторных условиях. На основании полученных в диссертации результатов показана принципиальная возможность решения проблемы силикатного распада конечных шлаков и улучшения технико-экономических показателей производства рафинированного ферромарганца посредством замены ферросиликомарганца на комплексный сплав АМС с повышением степени извлечения марганца на 5-10%, снижением кратности шлака до 2,0-1,8 и сокращением расхода извести на 15-20%.

Результаты выполненных теоретико-экспериментальных исследований внедрены в учебный процесс КарГУ (Караганда) и используется при подготовке бакалавров и магистров специальности 5В070900 «Металлургия», 6М070900 «Металлургия». Имеется акт внедрения результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс.

**Связь с планами основных научных работ.** Диссертационная работа выполнялась в соответствии с проектом АО «Фонд науки» за 2017-2019 гг. на тему: «Организация производства рафинированных сортов ферромарганца» по договору №450 от 08.11.2017 г.

### **Основные положения работы, выносимые на защиту:**

- результаты изучения фазовых равновесий в марганецсодержащих оксидных системах;
- термодинамическое обоснование восстановления марганца углеродом, кремнием и алюминием при восстановительных процессах;
- результаты исследований процессов превращений при нагреве марганцевой руды с различными восстановителями методами неизотермической кинетики и петрографического анализа марганцевой руды и шлаков;
- опытные данные экспериментальных исследований физических свойств (вязкость, температура начала кристаллизации и электропроводность) шлаков рафинированного ферромарганца;
- результаты укрупненно-лабораторных испытаний технологии выплавки рафинированного ферромарганца с применением АМС.

**Апробация работы.** Основные научные результаты диссертационной работы представлены в 11 публикациях, в том числе:

- в изданиях, рекомендованных КОКСОН МОН РК – 4 статьи (2 статьи – «Труды университета» (Караганда), 1 статья в журнале «Вестник ПГУ», (Павлодар) и 1 статья в журнале «Вестник КазНУ» (Алматы);
- 2 статьи в международных научных журналах, «Известия высших учебных заведений, Черная металлургия», (МИСиС, Москва) и «Metalurgija», (Загреб); который входит в базу данных Scopus;
- получен 1 патент РК на изобретение «Способ выплавки малоуглеродистого ферромарганца в индукционной печи».

Основные результаты доложены на 5 международных конференциях:

- 2 тезиса докладов на международной научно-практической конференции «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (Екатеринбург: УрО РАН, 2018, 2020);
- 3 тезис докладов на международной научно-практической конференции «Конкурентоспособность нации – основное условие повышения благосостояния народа», посвященной 55-летию юбилею Карагандинского государственного индустриального университета (Темиртау: КГИУ, 2018); «Интеграция, науки, образования и производства – основа реализации Плана нации» (Сагиновские чтения №11) (Караганда: КарГТУ, 2019); «Труды XXI Международной научно-практической конференции Ч.2. Металлургия: технологии, инновации, качество, «Металлургия-2019» (Новокузнецк: Сибирский государственный индустриальный университет, 2019).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, основной части из 5 разделов, заключения, списка использованных источников, включающего 82 наименования. Объем диссертации составляет 106 страниц машинописного текста, содержит 34 рисунка, 40 таблиц и 4 приложения.

# 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА РАФИНИРОВАННЫХ МАРКОВ ФЕРРОМАРГАНЦА

## 1.1 Анализ производства и потребления марганецсодержащего сырья

Область применения марганца исходит из его физико-химических свойств. Достаточно хорошо известно, что присадка марганца в сталь повышает его прочностные свойства, такие как: износостойкость, упругость и прочность [3]. Таким образом, основным потребителем марганца и сплавов на его основе является металлургия. Около 80% добываемых марганцевых руд идет на производство марганцевых ферросплавов, т.к. сталеплавильная промышленность с экономической точки зрения в большинстве случаев предпочитает использование сплавов марганца с железом – ферромарганца.

В черной металлургии сплавы марганца необходимы при производстве следующих сортов сталей: углеродистых, низколегированных, инструментальных, коррозионно-стойких, а также для пердедельного и литейного чугуна. Марганец также вводят в бронзы и латуни. Сплавы меди с марганцем применяют для изготовления турбинных лопаток, марганцовистые бронзы – при производстве пропеллеров и других деталей, где необходимо сочетание прочности и коррозионной устойчивости [4].

Качественные характеристики марганцевых сплавов во многом зависят от качества и вида используемого сырья. Исходным сырьем при производстве марганецсодержащих ферросплавов, а также материалов в других отраслях промышленности служат марганцевые руды. В марганцевом сырье, используемом для выплавки стандартных сплавов, в частности рафинированного ферромарганца, содержание марганца должно быть не менее 40-45% с соотношением  $Mn_{общ}/Fe_{общ}$  не менее 11%. Содержания  $SiO_2$  и P в руде не должно превышать 15-0,2% соответственно. Большинство руд, идущих на металлургический передел, является окисленные руды. Они представлены пиролюзитом, псиломеланом, гаусманитом, легко обогащаются путем дробления с последующей промывкой и отсадкой [5].

Кроме, того некоторые промышленные предприятия, занимающиеся производством ферромарганца, предъявляют жесткие требования к фракционному составу. Наибольшее предпочтение отдается рудной фракции, содержащей до 70% кусков размеров 10-150 мм и 30% – из рудной мелочи и концентрата.

Разведанные месторождения марганцевых руд зарубежных стран показывает, что крупные промышленные месторождения богатых марганцевых руд сосредоточена в ЮАР, где оксид марганца составляет (до 40-50% Mn) и характеризуются низким содержанием железа (не более 5%), кремнезема (не более 5%), фосфора (менее 0,2%), серы (менее 0,01%) [6]. Однако в мировом балансе богатые руды составляют не более одной трети. Эти руды обладают очень высоким качеством и используются без обогащения. Небольшое количество очень богатых по марганцу руд месторождений ЮАР, Бразилии и Габона используется в химической и электротехнической промышленности

[6, с. 74]. Так, около 5% руд Габбона представляют собой природный диоксид марганца с содержанием марганца 82-85% Mn. В балансе остальных стран марганцевые руды относятся к среднему и низкому качеству (содержание марганца – 20-30%) [1, с. 102]. Мировые выявленные ресурсы марганцевых руд оцениваются ~23 млрд. тонн, большая часть которых сосредоточена в Украине, ЮАР, в Габоне и в Казахстане [6, с. 73].

Мировые подтвержденные запасы марганцевых руд на 2004 г. составляли 6,2 млрд. т. Большая их часть разведана в тех же странах – ЮАР, Украине и Казахстане, где находится 65% мировых подтвержденных запасов (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Выявленные и подтвержденные ресурсные запасы марганцевых руд

| Страны   | Выявленные ресурсы, млн. т | Подтвержденные запасы, млн. т | Доля в мире, % | Среднее содержание Mn, % |
|--|----------------------------|-------------------------------|----------------|--------------------------|
| ЮАР  | 13600                      | 1060                          | 17,1           | 43,0                     |
| Украина  | 2530                       | 2360                          | 38,0           | 22,0                     |
| Казахстан                                      | 1620                       | 630                           | 10,1           | 20,0                     |
| Россия   | 1305                       | 305                           | 4,9            | 20,0                     |
| Болгария                                       | 1200                       | 126                           | 2,0            | 26,3                     |
| Китай  | 815                        | 201                           | 3,2            | 22,0                     |
| Австралия                                      | 630                        | 188                           | 3,0            | 41,0                     |
| Габон  | 500                        | 248                           | 4,0            | 45,0                     |
| Бразилия                                       | 420                        | 187                           | 3,0            | 44,0                     |
| Мексика  | 200                        | 228                           | 3,7            | 28,0                     |
| Грузия   | 195                        | 220                           | 3,5            | 20,5                     |
| Другие страны                                  | 106                        | 474                           | 7,6            | 30,0                     |
| Всего  | 22726                      | 6208                          | 100            | -                        |
| Примечание – Составлено по источнику [6 с. 74] |                            |                               |                |                          |

Основные запасы марганцевых руд Китая, Украины, Казахстана и России представлены в виде карбонатных, железомарганцевых соединений и, как правило, труднообогатимые. Содержание  $Mn_{\text{общ}}$  в руде составляет – 20-22%.

Китай располагает значительным количеством мелких месторождений в 20 центрах страны. Общее количество ресурсных месторождений марганцевой руды разной степени разведанности достигает 688-815 млн. т, из них подтвержденные запасы составляют 201 млн. т (таблица 1.1) [7]. Эксплуатируемые месторождения имеют запасы в количестве 130 млн. т, руды которые представлены в основном (75%) карбонатными рудами с повышенным содержанием фосфора. Разработка руд осуществляется открытым способом, обогащение руд производится по простым технологическим схемам [6, с. 76]. Несмотря на существенное увеличение добычи в Китае собственной марганцевых руд, объемы их производства не обеспечивали покрытия потребностей в марганце черной металлургии. Поэтому часть богатых марганцевых руд закупают из зарубежных стран: ЮАР, Габон, Бразилия. В

2005 г. Китай импортировал марганецсодержащие руды из Австралии (1,568 млн. т), Габона (0,612 млн. т), Ганы (0,554 млн. т), Бразилии (0,553 млн. т), ЮАР (0,456 млн. т), Бирмы (0,272 млн. т), США (0,185 млн. т), Индии (0,142 млн. т), Казахстана (0,090 млн. т), Вьетнама (0,057 млн. т), Индонезии (0,489 млн. т) [6, с. 79].

Украина занимает первое место в мире по балансовым запасам марганцевых руд. Из общего их количества 2530 млн. т подтвержденные запасы составляют 2360 млн. т (таблица 1.1). Из известных месторождений марганцевых руд наибольшее значение имеют разрабатываемые в течение длительного времени Никопольское и перспективное Больше-Токмакское. Главная доля марганцевых руд (77%) карбонатные, 15% относится к окисным рудам. Характерной чертой украинских руд считается сравнительно невысокое количество марганца и повышенное содержание фосфора и кремнезема, а также  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ .

Добыча марганцевых руд в Украине осуществляется в основном на Никопольском месторождении открытым и шахтным способом. Карбонатные (манганокальцитовые и кальцит-родохрозитовые) руды Никопольского месторождения содержат, %: 23 Mn; 0,18 P; 10-50  $\text{SiO}_2$ ; 3-12 CaO. Окисные (пирролюзитовые и манганитовые) легкообогатимые руды содержат, %: до 35 Mn; 0,15-0,3 P; до 30  $\text{SiO}_2$ ; до 3 Fe.

По мере отработки отмечается ухудшение качества добываемых руд. Так, в 2000 г. по сравнению с 1975 г. содержание марганца в марганцевой руде Никопольского месторождения, поступившей на обогащение, уменьшилось с 26,90 до 22,7%. По этой причине в последние годы практикуется для получения ферросплавов с содержанием фосфора 0,15-0,25% и улучшения технико-экономических показателей используется смесь местных руд с богатыми импортируемыми рудами с Бразилии, Ганы, Габона и Австралии.

Анализ состояния балансовых запасов Никопольского месторождения марганцевых руд показывает, что возмещение выбывающих мощностей функционирующих заводов допустимо только из-за результат постройки новейших шахт на Марганцевом ГОКе, где сформированы в основном карбонатные руды. При этом на вводимых площадях горно-геологические условия значительно сложнее действующих, что ухудшает технико-экономические показатели добычи и переработки руд, удельные капитальные вложения увеличиваются в 2-2,5 раза по сравнению с использованием Больше-Токмакского месторождения. Поэтому в целях возмещения выбывающих мощностей Никопольского месторождения было принято решения об освоении Больше-Токмакского месторождения и строительстве шахты №1 на этом месторождении мощностью 2 млн. т руды с выделением этапа опытно-промышленного освоения в объеме 600 тыс. т руды в год. Общие запасы Больше-Токмакского месторождения составляют 1,7 млрд. т, из которых более 90% подтвержденные со средним содержанием марганца 25,8%. Карбонатные руды этого месторождения представлены кальциевым родохрозитом и

манганокальцитом, окисные – магнитом, пиролюзитом и псиломеланом [6, с. 85].

Наряду с двумя указанными крупнейшими месторождениями марганцевых руд, в Украине известны еще два месторождения: Федоровское и Хашчеватское. Общие запасы марганцевых руд в Федоровском месторождении составляют 72,15 млн. т, в том числе 19,53 млн. т подтвержденные со средним содержанием марганца 21,3% и фосфора 0,17%. Состав рудного пласта песчано-глинистый с линзами окисдных, смешанных и карбонатных руд. Основные рудные минералы: манганит, пиролюзит и манганокальцит. Хашчеватское месторождение не изучено, прогнозные ресурсы этих руд оцениваются в 400 млн. т [6, с. 86].

Помимо перечисленных месторождений в Украине в отвалах горно-обогатительных комплексов находятся около 100 млн. т хвостов обогащения марганцевых руд с содержанием около 10% Mn. Они отнесены к техногенным месторождениям и поставлены на государственный учет. Разработана технология получения из техногенных образований качественных концентратов с содержанием, %: 41-43Mn; 0,17-0,20 P; 0,01 S; 10-12 SiO<sub>2</sub>. Разработанные технологии пока из-за отсутствия финансирования в производство не внедрены [6, с. 86].

По запасом марганцевых руд Казахстан занимает третье место в мире после Украины и ЮАР. По данным геологических служб, в стране известно более 100 месторождений и рудопроявлений марганца. Выявленные ресурсы составляют 1620 млн. т, подтвержденные запасы 630 млн. т (таблица 1.1) [6, с. 86].

Все месторождения марганцевых руд с балансовыми запасами расположены в Карагандинской области. Наиболее крупные месторождения – Западный Каражал и Ушкатын III, в них сосредоточено около 90% марганцевых категории A+B+C<sub>1</sub>. В будущем расширение запасов марганцевых руд, особенно качественных пероксидных, возможно за счет месторождений Карагандинской, Мангистауской и Жамбылской областей, прогнозные ресурсы которых оцениваются в 1 млрд. т [6, с. 87].

Большинство месторождений марганцевых руд Казахстана относится к первично-осадочным, главными минералами являются браунит, псиломелан, гаусманит. Концентрация марганца в 60% запасов составляет 10-20% и только 11% руд содержит более 30% Mn. Для тех типов руд характерно низкое содержание фосфора (0,02-0,08%) и серы (0,1-0,03%). Особенностью их являются повышенная концентрация железа и наличие цветных (Zn, Pb) и благородных металлов [6, с. 87].

Одним из перспективных в Казахстане является месторождение Ушкатын III. На месторождении Ушкатын III обнаружены окисленные, первичноокисленные марганцевые, железомарганцевые, железные, барийсодержащие свинцовые руды. Балансовые запасы марганцевых руд A+B+C<sub>1</sub> для открытой разработки составляют 45 млн. т. Основными рудными минералом окисленных руд является псиломелан, в подчиненном количестве –

пирролюзит, вернадит, марганородохрозит [6, с. 88]. Среднее содержание марганца в окисленных рудах составляет 35,95%. Именно эти окисленные марганцевые руды используются в ферросплавном производстве, за счет высокого содержания марганца и низкого фосфора [9].

В связи истощением ушкатынских окисленных марганцевых руд для решения сырьевой проблемы комбината разработана и освоена технология переработки первичных марганцевых руд месторождения Ушкатын III. В настоящее время функционирует обогатительная фабрика с проектной мощностью 600 тыс. т сырой руды в год [6, с. 88]. С 2013 по 2017 гг. объем добычи первичных марганцевых руд составил 5256,8 тыс. т руды. Запасы первичных марганцевых руд месторождения Ушкатын III в настоящее время составляют 99623,63 тыс. т.

Каражальское рудоуправление железомарганцевых руд, относящееся к силикатному типу, крупнейшее в Казахстане. Балансовые запасы составляет 15409 тыс. т., забалансовые 5258 тыс. т. Основная доля марганца находится в окисной руде, а марганецсодержащие минералы представлены пирролюзитом, формирующимся за счет замены браунита и гаусманита. В силу особенностей железомарганцевых руд (содержание  $Fe_{общ}$  10-12%) обычные методы их обогащения неприемлемы. В настоящее время ведутся поиски эффективных методов переработки таких руд [6, с. 89].

По разведанным утверждением запасам марганцевых руд Грузии занимает восьмое место в мире и третье место в СНГ после Украины и Казахстана. На территории Грузии известны два месторождения: Чиатурское и Чхари Аджаметское. Первое наиболее крупное, запасы его составляют более 200 млн. т. Основные типы руды первичные и окисленные пирролюзит-псиломелановые, манганитовые и бедные карбонатные разновидности. На месторождении преобладают оолитовые руды. Твердые оолиты хорошо обогащаются путем промывки и отсадки; руды с мягкими оолитами (манганолитовые и пирролюзитовые) обогащаются плохо с большими потерями и используются обычно в сыром виде без обогащения [6, с. 89].

Россия является крупнейшим потребителем марганецсодержащей продукции в СНГ. Однако, из-за отсутствия разработанных месторождений марганцевой руды Россия полностью зависит от импорта из таких стран как Украина, Китай и Казахстан.

Усинское месторождение марганцевых руд в Кемеровской области (128 млн. тонн) содержит более 55% балансовых запасов России и является единственным промышленно значимым месторождением марганцевых руд в стране.

Как в случае железных руд, уровень добычи марганцевых руд и производства товарной марганцевой руды определяется состоянием мировой сталелитейной промышленности: при спаде он снижается, при оживлении соответственно растет.

По данным Международного института марганца, мировое производство товарной марганцево-рудной продукции в период с 2010 г. по 2014 г.

увеличилось с 44 млн. т до 52,3 млн. т (в пересчете на марганец с 14,7 млн. т до 17,8 млн. т) [10]. Рост производства товарной марганцевой продукции наблюдается во всех зарубежных странах, за исключением Украины. Данные по производству товарных марганцевых руд в мире по зарубежным источникам приведены в таблице 1.2. В 2015 г. производства марганцевой руды увеличилось на 1,2% по сравнению с 2014 г. и достигло 18000 тыс. т по содержанию марганца. Таким образом, в период с 2010 г. по 2015 г. производство марганцевой руды в мире возросло на 22,4% [10, р. 15].

Крупнейшими поставщиками марганцевого сырья на экспорт являются ЮАР, Австралия, Бразилия, Габон, Гана. В целом экспорт указанных стран составляет около 87% от общего мирового.

Основные потребители марганцевого сырья являются Китай, ЮАР, Украина, Россия, Япония, Индия и Норвегия, где развито ферросплавное производство. Основная доля импортируемого марганцевого сырья относится КНР, где не достаточно собственных ресурсов для удовлетворения быстро развивающегося ферросплавного производства. Объем импортируемых марганцевых руд и ее покрытие из местных источников характеризуется следующим образом (рисунок 1.1). Как видно из рисунка 1.1 в 2014 г. в Китай доставлено 16,2 млн. т марганцевой руды, что составляет около 60% объемов мировой торговли [11]. Импортные руды используются, в том числе совместно с отечественными рудами, для выплавки силикомарганца и ферромарганца.

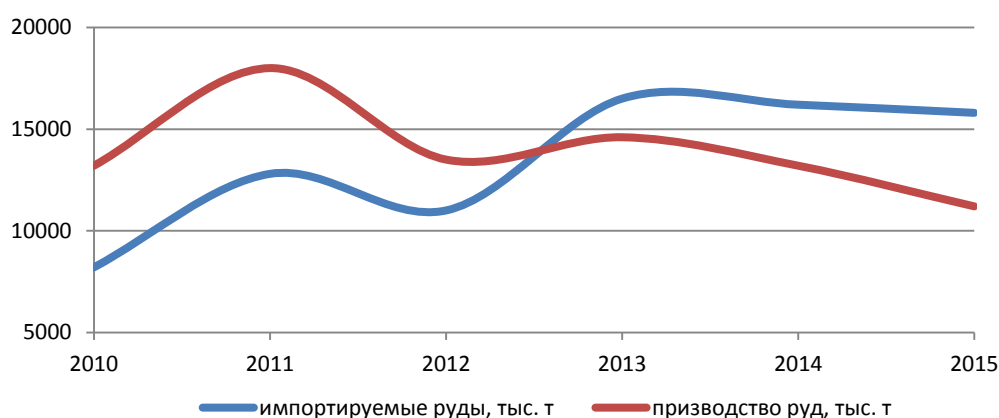


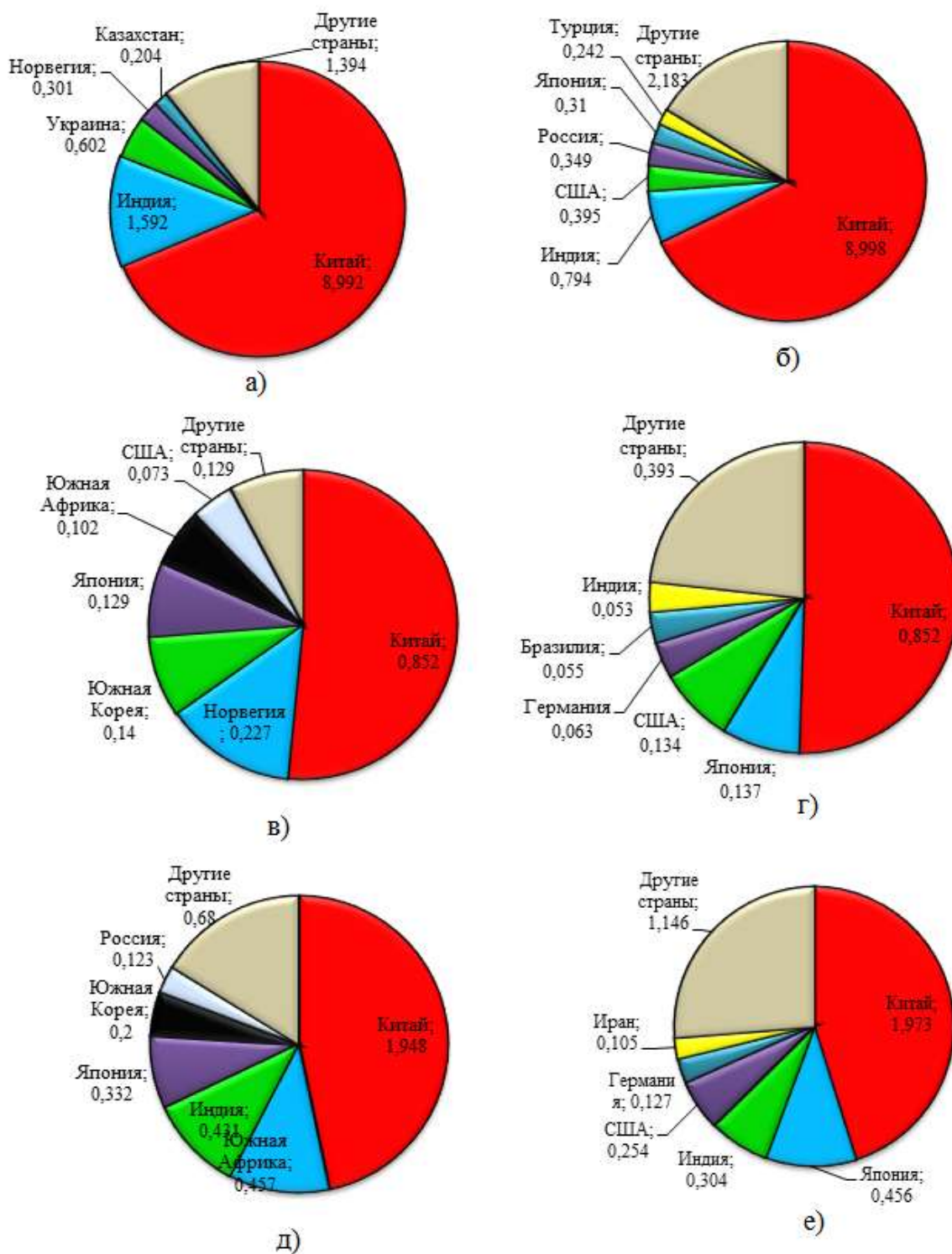
Рисунок 1.1 – Объем импортируемых и производимых марганцевых руд КНР период с 2010 по 2015 гг.

Примечание – Составлено по источнику [11, р. 23]



Таблица 1.2 – Производства товарной марганцевой руды период с 2010 по 2014 гг. в ведущих странах мира по данным Международного института марганца, тыс. т

| Страна   | Концентрация Mn в руде, % | 2010 год |                      | 2011 год |                      | 2012 год |                      | 2013 год |                      | 2014 год |                      |
|--|---------------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|
|  |                           | руда     | пересчет на марганец | руда     | пересчет на марганец | руда     | пересчет на марганец | руда     | пересчет на марганец | руда     | пересчет на марганец |
| Китай  | 25-30                     | 13000    | 2600                 | 14000    | 2800                 | 14500    | 2900                 | 15000    | 3000                 | 15000    | 3000                 |
| ЮАР  | 30-48                     | 7172     | 2900                 | 8652     | 3400                 | 8943     | 3600                 | 10988    | 4300                 | 12900    | 5200                 |
| Австралия  | 37-53                     | 6474     | 2650                 | 6963     | 2860                 | 7172     | 2950                 | 7448     | 2975                 | 7587     | 3049                 |
| Габон  | 45-53                     | 3201     | 1536                 | 4070     | 1858                 | 3637     | 1650                 | 4297     | 1967                 | 4081     | 1863                 |
| Бразилия   | 33-51                     | 3125     | 1223                 | 2738     | 1139                 | 2796     | 1164                 | 2833     | 1180                 | 2498     | 1040                 |
| Индия  | 10-54                     | 2858     | 1013                 | 2542     | 895                  | 2470     | 888                  | 2320     | 920                  | 2570     | 945                  |
| Украина (концентрат)                             | 30-35                     | 1589     | 540                  | 972      | 330                  | 1234     | 396                  | 1525     | 515                  | 1242     | 422                  |
| Гана   | 28-34                     | 1530     | 422                  | 1689     | 484                  | 1467     | 414                  | 1812     | 510                  | 1497     | 418                  |
| Казахстан (концентрат)                           | 35-36                     | 1094     | 390                  | 1096     | 390                  | 1071     | 390                  | 1121     | 404                  | 1070     | 385                  |
| Малайзия   | 32-45                     | 900      | 351                  | 598      | 233                  | 1100     | 429                  | 1125     | 439                  | 968      | 378                  |
| Бирма  | 40                        | 750      | 300                  | 586      | 234                  | 286      | 115                  | 394      | 157                  | 242      | 98                   |
| Мексика  | 36-37                     | 485      | 175                  | 468      | 171                  | 515      | 188                  | 572      | 212                  | 637      | 236                  |
| Грузия (концентрат)                              | 29-30                     | 400      | 116                  | 400      | 116                  | 380      | 110                  | 380      | 110                  | 334      | 97                   |
| Другие страны                                    | -                         | 1450     | 532                  | 1420     | 497                  | 1290     | 482                  | 1520     | 579                  | 1690     | 643                  |
| Мировое производство                             | -                         | 44000    | 14700                | 46200    | 15400                | 46900    | 15700                | 51300    | 17300                | 52300    | 17800                |
| Примечание – Составлено по источнику [10, р. 14] |                           |          |                      |          |                      |          |                      |          |                      |          |                      |



а – силикомарганец, 13,085 млн. т; б – силикомарганец, 13,271 млн. т; в – рафинированный ферромарганец, 1,652 млн. т; г – рафинированный ферромарганец, 1,687 млн. т; д – высокоуглеродистый ферромарганец, 4,171 млн. т; е – высокоуглеродистый ферромарганец, 4,365 млн. т

Рисунок 1.2 – Мировое производство и потребление марганцевых сплавов за 2013 год

По данным Международного института марганца (IMnI) и аналитика риски-политики объем производства марганцевых сплавов в период с 2010 по 2013 гг. увеличилось с 14,6 млн. до 19,0 млн. т. Из них, в 2013 году производства рафинированных марок ферромарганца составила 1,7 млн. т и увеличилось на 11,7% по сравнению с 2010 г. Данные по производству и по потреблению марганцевых сплавов в мире за 2013 г. продемонстрировано в рисунке 1.2 [12].

Как видно из анализа производства марганецсодержащих сплавов, в Казахстане только выплавляет ферросиликомарганец, хотя имеются все возможности для выплавки ферромарганца. В настоящее время некоторые страны (Китай, Япония и др.), обладая незначительными собственными ресурсами, продолжают наращивать темпы роста производства марганцевых ферросплавов. Такая тенденция негативно влияет на экономику нашей страны, создавая серьезные конкуренцию в производстве и реализации марганцевых ферросплавов на ведущих мировых рынках. Одним из путей решения данной проблемы может служить сокращение объемов экспорта марганцевой руды за счет организации новых производственных объектов по выплавке рафинированного ферромарганца или модернизации (оборудования, технологических процессов) существующих предприятий, что позволит увеличить темпы роста производства марганцевых ферросплавов с высокой добавленной стоимостью.

### **1.2 Особенности силикотермии рафинированного ферромарганца**

Низко-среднеуглеродистый ферромарганец по химическому составу должен удовлетворять требованию ISO5446-80 (таблица 1.3). Ферромарганец этих марок получают силикотермическим методом. Существует и другие способы получения рафинированных марок ферромарганца:

- восстановление марганцевой руды или богатого марганцевого шлака кремнием;
- рафинированием углеродистого ферромарганца марганцевой рудой или богатым марганцовистым шлаком. Данные способы не нашли практического применения.

В промышленных условиях рафинированный ферромарганец получают из марганцевой руды, малофосфористого шлака и силикомарганца в присутствии извести, связывающей кремнезем в силикаты кальция [13]. Плавку ведут в наклоняющихся и вращающихся печах мощностью 2,5-5,0 МВА с периклазовой футеровкой при рабочем напряжении 130-280 В. Используют жидкий или дробленный малофосфористый шлак ( $>47\% \text{ Mn}$ ;  $0,011-0,017\% \text{ P}$ ), марганцевую руду ( $\text{Mn}_{\text{общ}} \geq 46\%$ ;  $\text{Mn/Fe} - 11$ ;  $\text{SiO}_2$  не более  $15\%$ ; содержание фосфора не более  $0,2\%$ ); известь с содержанием выше  $90\% \text{ CaO}$  (Известь свежееобожженная ТУ 645РК560-41-47-10-2000); В качестве восстановителя используется передельный силикомарганец марок МнС22 и МнС25. Передельный силикомарганец должен соответствовать требованиям ТУ 14-139-164-98 для марки МнСФ и содержать: не менее  $55\%$  марганца, не менее  $25\%$  кремния, не

более 0,35% фосфора и не более 0,03% серы. Наиболее эффективно использование передельного силикомарганца с содержанием марганца более 60%, кремния 28-30%, углерода менее 0,5%. Силикомарганец должен соответствовать требованиям ГОСТ 4756 для марок MnC22 и MnC25 и содержать кремния не менее 20%, суммарное содержание марганца и кремния не менее 85%, углерода не более 2%.

Таблица 1.3 – Химический состав низко и среднеуглеродистого ферромарганца по ISO5446-80

| Марка                            | Mn    | C         | Si  | P    | S    |
|----------------------------------|-------|-----------|-----|------|------|
| Среднеуглеродистый ферромарганец |       |           |     |      |      |
| FeMn80C20                        | 75-85 | 1,5-2,0   | 2,0 | 0,35 | 0,03 |
| FeMn80C20LP                      | 75-85 | 1,5-2,0   | 2,0 | 0,20 | 0,03 |
| FeMn80C15                        | 75-85 | 1,0-1,5   | 2,0 | 0,35 | 0,03 |
| FeMn80C15LP                      | 75-85 | 1,0-1,5   | 2,0 | 0,20 | 0,03 |
| FeMn80C10                        | 75-85 | 0,5-1,0   | 2,0 | 0,35 | 0,03 |
| FeMn80C10LP                      | 75-85 | 0,5-1,0   | 2,0 | 0,20 | 0,03 |
| FeMn90C20                        | 85-95 | 1,5-2,0   | 2,0 | 0,35 | 0,03 |
| FeMn90C20LP                      | 85-95 | 1,5-2,0   | 2,0 | 0,20 | 0,03 |
| FeMn90C15                        | 85-95 | 1,0-1,5   | 2,0 | 0,35 | 0,03 |
| FeMn90C15LP                      | 85-95 | 1,0-1,5   | 2,0 | 0,20 | 0,03 |
| FeMn90C10                        | 85-95 | 0,5-1,0   | 2,0 | 0,35 | 0,03 |
| FeMn90C10LP                      | 85-95 | 0,5-1,0   | 2,0 | 0,20 | 0,03 |
| Низкоуглеродистый ферромарганец  |       |           |     |      |      |
| FeMn80C05                        | 75-85 | 0,10-0,50 | 2,0 | 0,30 | 0,03 |
| FeMn80C05LP                      | 75-85 | 0,10-0,50 | 2,0 | 0,15 | 0,03 |
| FeMn80C01                        | 75-85 | <0,10     | 2,0 | 0,30 | 0,03 |
| FeMn80C01LP                      | 75-85 | <0,10     | 2,0 | 0,15 | 0,03 |
| FeMn90C05                        | 85-95 | 0,10-0,50 | 2,0 | 0,30 | 0,03 |
| FeMn90C05LP                      | 85-95 | 0,10-0,50 | 2,0 | 0,15 | 0,03 |
| FeMn90C01                        | 85-95 | <0,10     | 2,0 | 0,30 | 0,03 |
| FeMn90C01LP                      | 85-95 | <0,10     | 2,0 | 0,15 | 0,03 |

Процесс выплавки является периодическим. Завалка компонентов шихты производится последовательно, причем порядок загрузки может отличаться, обуславливая, существование различных вариантов технологии выплавки.

На ЧЭМК процесс завалки происходит следующим образом: для набора нагрузки задается силикомарганец в количестве 30% от задаваемого на плавку под электроды. После набора нагрузки заваливается руда и известь первой завалки, после съема электроэнергии 2000 кВт·ч, производится загрузка руды и извести второй завалки. После съема электроэнергии 4000 кВт·ч загружаются руда и известь третьей завалки. Далее по мере проплавления шихты небольшими порциями дается силикомарганец второй и третьей завалок. Загрузка силикомарганца должна быть закончена при съеме 7000 кВт·ч. Подаваемое количество марганцевой руды и извести определяется так, чтобы после взаимодействия с силикомарганцем содержал  $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . После

проплавления всей массы шихты, съеме 9500-10000 кВт·ч и непродолжительной выдержки (5-10 мин.) отбирается проба на содержание кремния, и в случае, если оно не превышает 2% производится выпуск. Если содержание кремния более 2,5%, ванна продувается сжатым воздухом с давлением 1,5-3,0 атм. Продолжительность продувки 2-3 трубки. Если после продувки содержание кремния остается высоким, рафинирование сплава может производиться за счет окислительной смесью руды и извести соотношении 2:1 и количестве 300-450 кг, либо повторной продувкой. При продувке компрессорном воздухом окисляется не только кремний в сплаве, но и марганец.

Авторы [14] отмечают, что в начале плавки при высокой концентрации марганца в шлаке (30-35%) и кремния в металле (25-30%) скорость взаимодействия оксида марганца с кремнием составляет более 3% Mn/мин; в середине процесса при содержании кремния в металле 5-7% и марганца в шлаке 20-25% около 0,12-0,14% Mn/мин, а в конце процесса при содержании кремния и марганца 1,5-2,0% и 15-20% соответственно – 0,02-0,06 Mn/мин.

Авторы [15] изучали влияние состава силикомарганца на восстановимость марганца при 1400°C из передельного малофосфористого, малоуглеродистого марганцевого шлака с содержанием 45,3% Mn и 25,2% SiO<sub>2</sub>. Установлено, что чем ниже концентрация кремния в силикомарганце, тем больше восстанавливается марганец из шлака.

Авторы [16] предлагали следующий способ получения мало и среднеуглеродистого ферромарганца, заключающийся в том, что предварительно расплавляют в печи навеску марганцевой руды и вводят в рудный расплав смесь необходимых количеств силикомарганца и извести. Недостатком данного варианта является недостаточная степень (59-61%) извлечения марганца в сплав.

По другому варианту, после расплавления в печи марганецсодержащего сырья и извести вводят силикомарганец, печь выдерживают под нагрузкой и производят выпуск металла и шлака [17]. Недостатком известного способа является невысокое (~60%) извлечение марганца из шихтовых материалов. Это объясняется тем, что при загрузке силикомарганца на поверхность расплавленной руды 30-40% кремния-восстановителя окисляется кислородом воздуха. Из-за повышенного угара металлического восстановителя на поверхности жидкой ванны при производстве средне и малоуглеродистого ферромарганца расходуется излишнее количество силикомарганца, так как загружают избыток силикомарганца с учетом коэффициента его использования.

Авторы [18] считают оптимальным следующий вариант. В печи предварительно расплавляют марганцевый концентрат с количеством извести, необходимым для связывания кремнезема в нем. При этом расплав в ванне печи получается жидкотекучим, что в последующем обеспечивает практически полное усвоение силикомарганца расплавом. Затем в полость электрода загружают требуемое количество силикомарганца с остальной частью извести. Причем известь, загружаемая через электрод, раздроблена до размера в кусках

30 мм. Введение силикомарганца в смеси с частью извести непосредственно в слой расплава в зоне дугового разряда под электродом обеспечивает более эффективное проведение силикотермического восстановителя (практически полного использования кремния силикомарганца) и позволяет повысить извлечение марганца в ферросплав (77,58%).

Как показывает производственный опыт, при выплавке рафинированного ферромарганца наилучшие показатели по степени извлечения марганца достигаются при работе на шлаках с основностью  $\text{CaO/SiO}_2=1,5-1,7$ . Шлаки, обладающие такой основностью содержат 40-45% CaO и 10-13% MnO.

Чрезмерно высокая основность, т.е. повышенное количество извести, приводит к увеличению кратности шлака и расхода электроэнергии. Оптимальное значение основности шлака является основным фактором при регулировании хода технологического режима плавки.

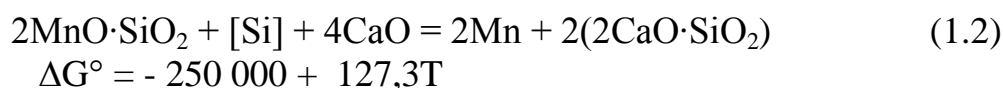
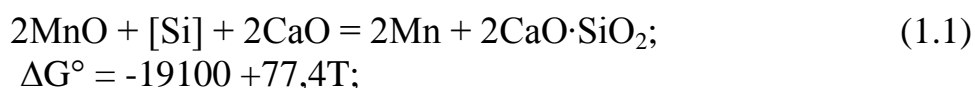
Технико-экономические показатели производства рафинированного ферромарганца в значительной мере зависят от удельного расхода восстановителя – силикомарганца. При выплавке рафинированного ферромарганца расход силикомарганца зависит от степени окисленности марганцевой руды (или малофосфористого марганцевого шлака), т.е. оксид марганца (MnO) находящийся в марганцевой руде или малофосфористом марганцевом шлаке следует окислять до гаусманита ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), что позволит внести в шихту больше марганца с силикомарганцем и понижает полезное использование кремния силикомарганца [19].

Таким образом, низкая концентрация кремния в металле возникает при высокой концентрации марганца в руде (или в шлаке) или повышенной основности ( $\text{CaO/SiO}_2=1,7$ ).

### **1.3 Проблемы производства рафинированных марок ферромарганца**

Процесс производства рафинированных марганцевых ферросплавов силикотермическим способом характеризуется следующими недостатками: низким извлечением марганца в металл (60-65%) [20], поскольку значительное количество марганца безвозвратно теряется с отвальным шлаком (15-20% MnO), сопровождающейся большой кратностью шлака (на 1 т металла образуется 3-4 т отвального шлака) и саморассыпанием конечных отвальных шлаков до мелкодисперсного состояния, высокий расход дорогого силикомарганца.

Восстановление марганца из оксида марганца и тефроита описывается реакциями [21]:



Термодинамическое и экспериментальное исследования реакции восстановления  $MnO$  кремнием силикомарганца, являющейся основной при электросиликотермическом получении рафинированных марок ферромарганца [22-25] показали, что, для достижения требуемого стандартом содержания кремния в металле не более 2% необходимо обеспечить содержание  $MnO$  в шлаке не ниже 13-15% при основности шлака  $(CaO)/(SiO_2) = 1,5-1,7$ . В реальности остаточное содержание  $MnO$  значительно превышает эти значения. Как указывалось выше, что подавляющая часть кремния силикомарганца рафинируется высшим оксидом марганца или же выгорает за счет кислорода воздуха вследствие образования в начальной этапе тугоплавких, вязких шлаковых масс. Это является одной из главных причин больших потерь марганца.

Авторы [26] рекомендуют технологию легирования чугуна марганцем, способ который заключается в следующем. Чугун из доменной печи выпускают в ковш, на дно которого предварительно засыпают в необходимом количестве, исходя из требуемого содержания марганца в чугуне, отвальный шлак процесса выплавки рафинированных марганцевых ферросплавов силикотермическим способом, исключив при этом из шихты для выплавки чугуна частично или полностью марганецсодержащее сырье. Восстановленный углеродом из шлака марганец переходит в чугун. Реакция восстановления марганца углеродом чугуна из шлака силикотермической плавки рафинированного ферромарганца получает существенное развитие. Следовательно, степень извлечения марганца может быть повышена за счет использования отвального шлака для легирования чугуна марганцем. При этом снижаются расход в шихте марганецсодержащего сырья и содержание углерода в металле. Но по мере повышения массы шлака относительно массы металла степень восстановления марганца из шлака снижается. Таким образом, масса шлака должна составить 5% от массы чугуна, тогда наибольшее извлечение марганца из шлака достигнет 75%.

В работе авторов [27] показаны результаты исследования свойств оксидных расплавов системы  $MnO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ , в этой системе область расплавов высокосортных марганцевых включает низкотемпературные шлаки хорошей жидкотекучести и с вязкостью менее 0,5 Па·с при температуре 1500°C. Это высокомарганцевистые шлаки с основностью  $CaO/SiO_2=1,87$ , т.е. расплавы, располагающиеся по составу в подсистеме  $MnO-2CaO \cdot SiO_2-2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ .

Причем в них оксида марганца и железа находятся в свободном состоянии. Если создать в печи подобный расплав, то при введение силикомарганца указанные обстоятельства благоприятствует переходу марганца и железа в сплав и способствует достаточно полному усвоению кремния силикомарганца жидкотекучим рудно-известковым расплавом. Но для достижения таких результатов, необходимо использовать высокосортные марганцевые руды или высокомарганцевистый шлак и требует большого количества флюсующих материалов, что влияет на себестоимость продукта.

Как видно из реакций (1) и (2), образовавшийся двухкальциевый силикат ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) в процессе кристаллизации и снижения температуры является первопричиной рассыпания шлака в порошок из-за фазового перехода модификации  $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  в  $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $405^\circ\text{C}$ ), сопровождающийся увеличением его объема на 12,3% [28-30].

Отвальные шлаки представляют собой тонкодисперсный материал, гранулометрический состав которого имеет фракцию 0,05-0,1 мм ( $\geq 80\%$ ). В зависимости от введения процесс и от физических свойств печного шлака в нем запутывается металл в виде скрапа и корольков. Для извлечения корольков шлаки подвергаются пневмопросеву и сепарации [31-33].

Саморассыпающиеся шлаки, благодаря физико-химическим характеристикам, нашли широкое применение в различных отраслях промышленности, в сельском хозяйстве, строительстве и производстве бытовых средств. Распавшийся шлак используется в стекольной и цементной промышленности [34], как связующая добавка в машиностроении при изготовлении кислых почв и для мелиоративных работ в сельском хозяйстве. Несмотря на многочисленные технологические решения, полностью применить саморассыпающиеся шлаки в других отраслях народного хозяйства не представляется возможным. Таким образом, стабилизация рассыпающихся шлаков все еще остается актуальным вопросом.

Проблеме стабилизации посвящен ряд работ. Авторы [2, с. 430] рекомендуют для стабилизации промышленного шлака боратовую руду вводили в печь перед выпуском металла для получения шлака с содержанием 1,35%  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Стабилизированный шлак представляет собой монолитный беспористый материал с пределом прочности при сжатии 15-18 МПа, устойчивый на воздухе. Стабилизированный  $\text{V}_2\text{O}_3$  отвальный шлак использовали в шихте для выплавки комплексного сплава – силикохромарганца. Шихта состояла из хромитовой руды, марганцевого концентрата, стабилизированного отвального шлака, кварцита и коксика. Плавки проводили в количестве 15-20% массы марганцевого концентрата и кремния. Комплексный сплав содержал, %: 17 Mn; 38 Cr; 12 Si; 1,5 V; 5 C. Удельный расход электроэнергии составил 4280 кВт·ч на 1 т сплава. Основным недостатком данного способа является то, что предлагаемые расходы стабилизатора не учитывают фазовый и химический составы шлака. Так, расходы  $\text{V}_2\text{O}_3$  в отдельных случаях не обеспечивают должной стабилизации или приводят к перерасходу стабилизатора, что экономически не выгодно.

Авторы работы [35] проводили полупромышленные исследования по использованию отвальных шлаков металлического марганца и силикомарганца при получении низкофосфористого силикомарганца. Опытные плавки осуществлялись на Зестафонском заводе ферросплавов в дуговой однофазной рудовосстановительной печи с установленной мощностью 100 кВА.

Отральные шлаки металлического марганца при остывании переходят в мелкодисперсное состояние (фракция – 40 микрон составляет 50%) поэтому они подвергались окатыванию в промышленном грануляторе с диаметром



тарели 3000 мм и высотой борта 700 мм. Гранулятор имел постоянную скорость вращения тарели 1,2 об/мин, регулировочное устройство позволяло изменять угол наклона тарели в пределах 45-65°. Окатыши из шлака металлического марганца, испытывали на сопротивление раздавливанию, сбрасыванию и истиранию. Исследования физико-механических свойств окатышей и опытно-промышленные плавки показали, что окатыши, в течение двух-трех суток подверженные естественному упрочнению обладают достаточно высокой прочностью и их можно рассматривать как готовый шихтовый материал, пригодный для металлургического передела. Однако данный метод требует дополнительную операцию при подготовке окатышей.

В работе [36] изучали структуру шлака металлического марганца от рассыпания. В данном способе в рафинировочную печь загружают и проплавляют марганцевую руду, отсев доломита высокотемпературного обжига, (вместо извести) и силикомарганец. Стабилизированный доломитом шлак имел следующий химический состав, %: 27,8-30,2 SiO<sub>2</sub>; 40,4-42,7 CaO; 3,8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5,6 MgO; 11-12 MnO; 0,3 FeO; 0,003 P. Но применение специально вводимых в шихту стабилизирующих добавок, что усложняет рецептуру шихты и ухудшает тепловой баланс плавки, стабилизирующие добавки не вносят марганец.

Одной из попыток улучшения технико-экономических показателей производства рафинированного ферромарганца является замена восстановителя силикомарганца на комплексный сплав – алюмосиликомарганец, технология получения и использования которого является разработкой Химико-металлургического института [9, с. 88-94]. Проведенные полупромышленные испытания показали устойчивость технологии, однако требует детальных исследований его как восстановителя в производстве рафинированного ферромарганца.

АМС – комплексный алюминий-марганец-кремнийсодержащий сплав, получаемых в электропечах с трансформатором мощностью 0,8 МВА – 1,2 МВА карботермической плавкой непрерывным бесшлаковым процессом с использованием в качестве шихтовых материалов бедных марганцевых руд с полным восстановлением всех оксидов руды с применением в качестве восстановителя высокозольных углей угольных разрезов «Борлы» и «Сарыадыр». Сплав АМС содержит в среднем ~ 30% марганца, ~ 45% кремния, ~ 10% алюминия, ~15% железа. В зависимости от содержания ведущих элементов температура плавления сплава составляет 1030-1140°C, плотность 5,8-6,5 г/см<sup>3</sup>. Фазовый состав состоит из основных компонентов алюминия, кремния и железа в соотношениях, соответствующими формулами – Al<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>, Al<sub>2,7</sub>FeSi<sub>2,3</sub>, Fe<sub>2</sub>Si, MnSi, и FeSi [37]. В процессе кристаллизации переходит в порошкообразное состояние. Узким местом в производстве сплава АМС с применением углистых пород является их значительное колебание по зольности. Это связано, во-первых, с нестабильностью их составов на самом месторождении у разных пластов и даже в составе одного пласта, во-вторых, разницей во времени поставок, так как в технологической цепочке угле добычи

выемка пластов происходит непрерывно. Для плавки комплексных сплавов очень большое значение имеет однородный химический и минералогический составы сырья. Проблема нестабильного состава пород разрешается осуществлением штабелирования и фракционирования на ДСУ [3, с. 340].

Процесс выплавки сплава осуществляется с применением в качестве исходного сырья одной лишь углистой породы, без добавления кокса, а также дозировкой определенного количества кварцита, масса которого в шихте определяется выплавляемой маркой сплава.

Углистые породы представляют собой моношихту, в которой минеральная часть ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ )  $\geq 90\%$  тесно связана с углеродистой частью, что обеспечивает значительное увеличение скорости процесса восстановления. Установлено, что углистые массы в породах сложены в виде крупных агрегатов или прослоек попеременно с глинистыми частицами, состоящими из оксидов кремния и алюминия, железо находится в виде самостоятельной фазы – сидерита. Прожилки углерода, расходясь в результате реакций с минеральной частью, образуют тонкие капилляры, способствующие хорошей газопроницаемости шихты, а также улавливаю, восстановлению и возврату летучих субоксидов  $\text{SiO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}$ .

На основании проведенных исследований в ХМИ им. Ж. Абишева, углистые породы зольностью до 60%, обладающие высокой температурой размягчения и плавления, оказались наиболее технологичными для выплавки алюмосиликомарганца. Содержащийся в них природный углеродистый восстановитель в тесном контакте с зольной составляющей способствует раннему карбидообразованию, препятствующему спеканию шихты на колошнике. С учетом требуемого для нейтрализации избытка углерода кварцита можно прийти к заключению, что такие породы обеспечат получение металла с 45-50% Si и 8-20% Al. Процесс плавки АМС на данных печах является регулируемым, и ход работы печи с закарбуженного состояния легко исправляется на шихте с повышенной дозировкой кварцита без применения каких-либо активных добавок [37, с. 22-24].

Таким образом, анализ технологического процесса показывает рентабельность производства алюмосиликомарганца, что обеспечивается использованием в шихте техногенных отходов угледобычи, а также одностадийной электротермической технологией его получения.

Из проведенного мониторинга и литературного анализа можно сделать вывод о том, что рассмотренные и проанализированные проблемы, т.е. потери марганца со шлаком и самораспад конечных отвальных шлаков, приводят к необходимости изменения шлакового режима технологии. Выплавку рафинированного ферромарганца следует вести, рационально используя природное сырье и эффективно применяя комплексные кремнеалюминиевые восстановители, которые в свою очередь существенно влияют на состав конечных отвальных шлаков.

#### **1.4 Постановка задач исследований**

На основе проведенного анализа в работе были поставлены следующие задачи:

- изучение фазового строения многокомпонентной оксидной системы  $\text{MnO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  с установлением областей шлаков устойчивых к силикатному распаду;
- термодинамическое моделирование процесса выплавки рафинированного ферромарганца металлотермическим способом;
- исследование особенностей выплавки рафинированного ферромарганца с применением в качестве восстановителя комплексного сплава – АМС;
- экспериментальное изучение физических свойств (вязкость, температура кристаллизации и электропроводность) шлаков полученных с применением АМС;
- разработка технологии выплавки рафинированного ферромарганца с использованием АМС в крупнолабораторных условиях.

## 2 ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МАРГАНЦА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

### 2.1 Конгруэнтная подсистема $MnO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ в области составов шлаков рафинированных марок ферромарганца

В теории и практике металлургии важное значение имеет изучения состояния материалов, вовлекаемых в металлургический передел, в зависимости от температуры и давления. Следует отметить, что общеизвестные термодинамические исследования процессов в многокомпонентных системах достаточно сложны и требует огромных трудовых, материальных и временных затрат, в плане определения математических расчётов которые напрямую связаны с необходимостью определения термодинамических функций большого количества независимых реакций. Во многом некоторые данные о свойствах веществ необходимых для определения свободной энергии Гиббса реакций, ограничены или вообще отсутствует, что в подобных случаях исключает применимость термодинамического анализа для изучения многокомпонентных систем. Последний, к тому же, не учитывает особенности промежуточных стадий процесса, так как оперирует только с входными и выходными параметрами процесса [39-42].

Альтернативной классическому термодинамическому исследованию процессов в металлургии является разработанный и развитый в ХМИ им. Ж. Абишева ТДА сложных систем, зарекомендовал себя, как наиболее универсальный и при этом точный метод изучения фазового состояния шихтовых материалов в сравнении с классическими термодинамическими исследованиями процессов металлургии. При этом конечным результатом таких исследований является диаграмма фазового состава отдельно взятой системы, наиболее близкой к составом металлургической продукции. По этой диаграмме можно наглядно проследить эволюцию фазовых превращений в шлаках и металлических системах и прогнозировать конечное их состояние.

Технология выплавки рафинированного ферромарганца характеризуется в начальные периоды плавки шлаками системы  $FeO-MnO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ , (F-M-C-A-S) в конечный период – той же системой без оксида железа (II). При этом физико-химические свойства последней системы оказывают решающее влияние на выходные показатели технологии в целом [43]. Авторы [43 с. 212], более подробно рассматривали оксидную систему F-M-C-A-S, результатами термодинамически-диаграммного анализа выявлено, что указанная система состоит из 31 элементарного пентатопа, устойчивого в высокотемпературных условиях (шесть из которых в субсолидном состоянии образуют 14 метастабильных элементарных пентатопов). Анализ конечных марганцевых шлаков показывает, что процессы шлакообразования протекает в трёх пентатопах:  $F_2S-M_2S-S-CS-CAS_2$ ;  $M_2S-CS-CFS-CAS_2$ ;  $M_2S-CS-CFS-C_2AS-C_2S$ , в которых завершаются процессы плавки, представляют собой практически безжелезистые конечные шлаки силикомараганца (первый пентатоп), и ферромарганца (второй и третий пентатоп), исключая из них

железосодержащие фазы, получают элементарные тетраэдры сосуществующих фаз системы  $MnO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$  (M-C-A-S). В настоящей работе осуществлены теоретические исследования по установлению фазово-структурных особенностей в четырёхкомпонентной системе оксидов M-C-A-S и формирования полей кристаллизации фаз в некоторых её объемах, которые непосредственно характеризуют составы шлаков производства рафинированного ферромарганца с различными методами восстановления. Для этого ссылаясь работе [43, с. 90], нами были проведены полный ТДА системы M-C-A-S.

Четырёхкомпонентная оксидная система M-C-A-S, komponуется из частных тройных оксидных систем M-C-S, M-A-S, M-C-A, C-A-S. Представленные сведения по граничным тройным системам, исходящие из субсолидусного строения четырёх составляющих трёхкомпонентных подсистем, достаточны для проведения непротиворечивой разбивки концентрационного пространства тетраэдра системы M-C-A-S на элементарные квазисистемы. Бинарные равновесия в рассматриваемой четырёхкомпонентной системе определены с применением результатов полиэдриции составляющих подсистем. Полученные бинарные равновесия сосуществующих в системе фаз сведены в таблицу 2.1, где в скобках даны линейные расстояния в координационном симплексе между сосуществующими простыми и сложными оксидами [43, с. 108-109].

Таблица 2.1 – Сосуществующие конгруэнтные оксидные соединения и линейные расстояния до данного вещества в системе M-C-A-S

| Соединение                     | Сосуществующие вещества и линейные расстояния l (см. в скобках)   |
|--------------------------------|---|
| M                              | C(1000); CA <sub>2</sub> (911); C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> (866); CA(878); C <sub>2</sub> S(879); CAS <sub>2</sub> (825); C <sub>2</sub> AS(823); (CMS) (); MA(590); M <sub>2</sub> S(297)  |
| C                              | M(1000); C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> (515); C <sub>2</sub> S(349)  |
| A                              | CA <sub>2</sub> (216); CAS <sub>2</sub> (692); C <sub>2</sub> AS(518); A <sub>3</sub> S(282); MA(410)   |
| S                              | A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (718); CS(483); CAS <sub>2</sub> (499); (MS)(541); M <sub>3</sub> AS <sub>3</sub> (562); M <sub>2</sub> S(494)  |
| CA <sub>2</sub>                | A(216); CA(139); C <sub>2</sub> AS(126); M(911); MA(356)  |
| CA                             | CA <sub>2</sub> (139); C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> (130); C <sub>2</sub> S(559); C <sub>2</sub> AS(63); (149); M(878)  |
| C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> | C(515); CA(130); C <sub>2</sub> S(455); M(866); MA(204)   |
| CS                             | S(438); C <sub>2</sub> S(168); CAS <sub>2</sub> (332); C <sub>2</sub> AS(341); M <sub>2</sub> S(623)  |
| C <sub>2</sub> S               | M(879); C(349); CA(559); C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> (4); C <sub>2</sub> AS(327); CS(168); MA(531); M <sub>2</sub> S(460)  |
| CAS <sub>2</sub>               | A(692); M(823); A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (306); CS(332); C <sub>2</sub> AS(44); MA(472); M <sub>3</sub> AS <sub>3</sub> (358); M <sub>2</sub> S(586)   |
| C <sub>2</sub> AS              | A(518); M(823); CA <sub>2</sub> (126); CA(63); CAS <sub>2</sub> (44); C <sub>2</sub> S(327); CS(341); MA(464); M <sub>2</sub> S(403)  |
| M <sub>2</sub> S               | M(297); S(494); CS(623); C <sub>2</sub> S(460); CAS <sub>2</sub> (586); C <sub>2</sub> AS(403); M <sub>3</sub> AS <sub>3</sub> (246); MA(261)   |
| MA                             | A(410); M(590); CA <sub>2</sub> (356); CAS <sub>2</sub> (472); C <sub>2</sub> AS(464); CA(149); C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> (204); M <sub>3</sub> AS <sub>3</sub> (374); A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (132); C <sub>2</sub> S(531); M <sub>2</sub> S(261) |
| A <sub>3</sub> S <sub>2</sub>  | A(282); S(718); CAS <sub>2</sub> (306); M <sub>3</sub> AS <sub>3</sub> (476); MA(132)   |
| M <sub>3</sub> AS <sub>3</sub> | S(562); MA(374); MS(179); M <sub>2</sub> S(246); A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> (476); CAS <sub>2</sub> (358)  |

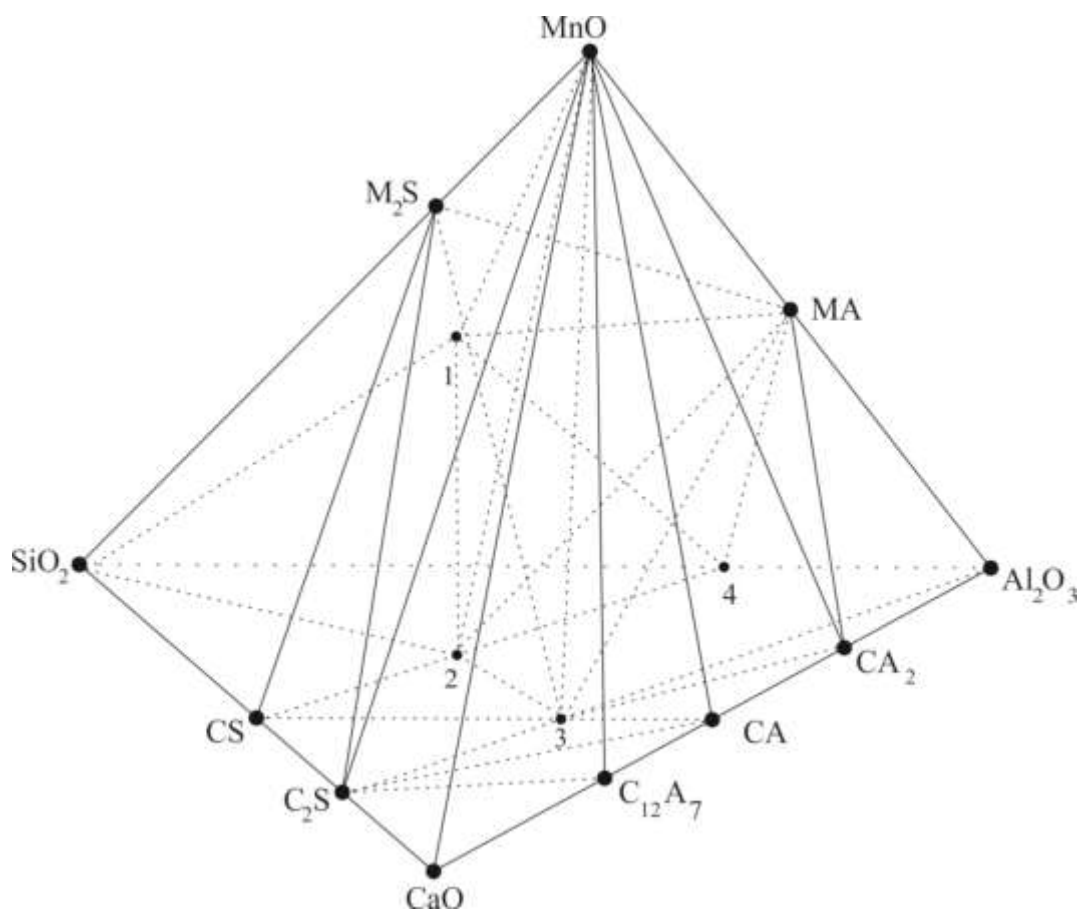
Принятые координаты (на основе массового состава) конгруэнтных соединений системы М-С-А-S, используемых в дальнейшем при изучении их полей кристаллизации, приведены в таблице 2.2. В системе образуются 15 конгруэнтно плавящихся простых и сложных соединений.

Таблица 2.2 – Конгруэнтные оксидные соединения в системе М-С-А-S

| Оксидные соединения     |                                | Координаты на основе массового состава |       |       |       |
|-------------------------|--------------------------------|--|-------|-------|-------|
| Наименование            | Формула                        | М                                      | С     | А     | С     |
| Манганозит              | М                              | 1,000                                  | 0     | 0     | 0     |
| Известь                 | С                              | 0                                      | 1,000 | 0     | 0     |
| Корунд                  | А                              | 0                                      | 0     | 1,000 | 0     |
| Кремнезем               | С                              | 0                                      | 0     | 0     | 1,000 |
| Алюминат кальция        | СА                             | 0                                      | 0,354 | 0,646 | 0     |
| Двухкальциевый алюминат | С <sub>2</sub> А               | 0                                      | 0,215 | 0,785 | 0     |
| Майенит                 | С <sub>12</sub> А <sub>7</sub> | 0                                      | 0,485 | 0,515 | 0     |
| Волластонит             | СS                             | 0                                      | 0,483 | 0,517 | 0     |
| Ларнит                  | С <sub>2</sub> S               | 0                                      | 0,651 | 0     | 0,349 |
| Анортит                 | САС <sub>2</sub>               | 0                                      | 0,201 | 0,367 | 0,432 |
| Геленит                 | С <sub>2</sub> AS              | 0                                      | 0,409 | 0,372 | 0,219 |
| Родонит                 | М <sub>2</sub> S               | 0,703                                  | 0     | 0     | 0,297 |
| Галаксит                | МА                             | 0,410                                  | 0     | 0,590 | 0     |
| Муллит                  | А <sub>3</sub> S <sub>2</sub>  | 0                                      | 0     | 0,718 | 0,282 |
| Спессартит              | М <sub>3</sub> AS <sub>3</sub> | 0,430                                  | 0     | 0,206 | 0,364 |

Исходя, из результатов тетраэдрации, выше частных тройных систем элементарные тетраэдры общей системы М-С-А-S проще установить путем выписывания родственных треугольников подсистем. Далее посредством суммирования этих треугольников выводится результирующий тетраэдр, исследуемой четверной системы. Затем исключением одного из компонентов этого четырехвершинника можно свести к треугольнику подсистемы общей системы, чтобы отыскать следующий четырехвершинник, смежный найденному. На рисунке 2.1 приведены результаты тетраэдрации конгруэнтно плавящихся соединений в системе М-С-А-S. Для облегчения восприятия этой диаграммы и её фазового строения она раздвинута на составные части. Коэффициенты трансформации, рассчитаны по методу Хиза предназначенные для определения фазового состава по первичным компонентам (по химическому составу). Анализ фазовых равновесий соединений четверной системы М-С-А-S, моделирующих фазовые составы конечных шлаков силикотермического, алюминотермического, алюмосиликотермического ферромарганца, приводит к выводу о том что, рассматриваемая нами четырехкомпонентная система состоит из 19 элементарных тетраэдров, объемы

(относительно объема общей системы, равного 1 в условиях единицах) которых представлены в таблице 2.3.



1 -  $3\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ ; 2 -  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ; 3 -  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ; 4 -  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$

Рисунок 2.1 – Общий вид системы  $\text{MnO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Таблица 2.3 – Перечень элементарных тетраэдров М-С-А-S и их объемы относительно объема исходной четверной системы, равного 1 в условиях единицах

| Номера тетраэдров | Тетраэдры  | Элементарные объемы |
|-------------------|--|---------------------|
| 1                 | 2  | 3                   |
| 1                 | C-C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> -C <sub>2</sub> S-M                               | 0,179735            |
| 2                 | C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> -CA-C <sub>2</sub> S-M                              | 0,045719            |
| 3                 | CA-C <sub>2</sub> AS-C <sub>2</sub> S-M  | 0,045848            |
| 4                 | AC-A <sub>2</sub> C-C <sub>2</sub> AS-M  | 0,030441            |
| 5                 | M-MA-CA <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> AS  | 0,027780            |
| 6                 | MA-CA <sub>2</sub> -A-C <sub>2</sub> AS  | 0,019305            |
| 7                 | A-C <sub>2</sub> AS-CAS <sub>2</sub> -MA   | 0,054394            |
| 8                 | A-A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> -CAS <sub>2</sub> -MA                              | 0,023240            |
| 9                 | A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> -MA-M <sub>3</sub> AS <sub>3</sub> -CAS <sub>2</sub> | 0,031131            |
| 10                | S-A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> -CAS <sub>2</sub> -M <sub>3</sub> AS <sub>3</sub>  | 0,062057            |

Продолжение таблицы 2.3

| 1     | 2   | 3        |
|-------|---|----------|
| 11    | MA-M <sub>3</sub> AS <sub>3</sub> -CAS <sub>2</sub> -M              | 0,043167 |
| 12    | C <sub>2</sub> AS-CAS <sub>2</sub> -MA-M                            | 0,078275 |
| 13    | S-M <sub>3</sub> AS <sub>3</sub> -M <sub>2</sub> S-CAS <sub>2</sub> | 0,029108 |
| 14    | M <sub>2</sub> S-M <sub>3</sub> AS <sub>3</sub> -M-CAS <sub>2</sub> | 0,012298 |
| 15    | M-M <sub>2</sub> S-CAS <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> AS              | 0,022373 |
| 16    | CS-CAS <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> AS-M <sub>2</sub> S             | 0,054655 |
| 17    | CS-C <sub>2</sub> S-M <sub>2</sub> S-C <sub>2</sub> AS              | 0,043935 |
| 18    | C <sub>2</sub> S-C <sub>2</sub> AS-M-M <sub>2</sub> S               | 0,071925 |
| 19    | S-CS-M <sub>2</sub> S-CAS <sub>2</sub>                              | 0,124614 |
| Сумма |   | 1,000000 |

Разбивка общей системы осуществлена с учётом конгруэнтно плавящихся соединений объединением метастабильных коннод инконгруэнтных вторичных компонентов в стабильные треугольники. Сумма относительных объемов элементарных тетраэдров равна единице (1,000000), что подтверждает верность проведенной тетраэдрации [45].

В работе [44, р. 50] изложен простейший и доступный для ручного расчета метод выведения уравнений трансформации, выражающих любую вторичную систему через первичные компоненты базовой системы. Критерием месторасположения заданного состава расплава в одну из квазисистем являются положительные величины всех коэффициентов *n*-го количества вторичных компонентов определённого политопа, рассчитанных по уравнению Хиза. С учетом вышеуказанного, в таблице 2.4 сведены коэффициенты, вычисленные нами по методике [44, р. 52] для каждого вторичного компонента из 19 конгруэнтно плавящихся квазисистем базового тетраэдра.



Таблица 2.4 – Перечень элементарных тетраэдров, их объемы и коэффициенты уравнений для расчета равновесных соотношений вторичных компонентов системы М-С-А-S

| Исходные<br>компоненты | Коэффициенты   | Квазичетверные системы, их объемы и коэффициенты трансформации |                                  |                    |                    |                    |                    |                    |                                 |                                  |                                 |                                  |                    |                                  |                                  |                    |                    |                    |                    |                   |
|------------------------|----------------|--|----------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
|                        |                | 3  |                                  |                    |                    |                    |                    |                    |                                 |                                  |                                 |                                  |                    |                                  |                                  |                    |                    |                    |                    |                   |
|                        |                | C <sub>2</sub> S-  | C <sub>2</sub> S-                | C <sub>2</sub> AS- | A <sub>2</sub> C-  | M-                 | A-                 | A-                 | A-                              | CAS <sub>2</sub> -               | S-                              | M-                               | M-                 | S-                               | M-                               | M-                 | C <sub>2</sub> AS- | C <sub>2</sub> AS- | C <sub>2</sub> AS- | S-                |
|                        |                | C-   | AC-                              | M-                 | AC-                | C <sub>2</sub> AS- | C <sub>2</sub> AS- | C <sub>2</sub> AS- | A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> - | A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> -  | A <sub>3</sub> S <sub>2</sub> - | MA-                              | MA-                | M <sub>3</sub> AS <sub>3</sub> - | M <sub>2</sub> S-                | M <sub>2</sub> S-  | CS-                | CS-                | M-                 | CS-               |
| 1                      | 2              | C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> -                               | C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> - | AC-                | C <sub>2</sub> AS- | A <sub>2</sub> C-  | A <sub>2</sub> C-  | CAS <sub>2</sub> - | CAS <sub>2</sub> -              | M <sub>3</sub> AS <sub>3</sub> - | CAS <sub>2</sub> -              | M <sub>3</sub> AS <sub>3</sub> - | CAS <sub>2</sub> - | M <sub>2</sub> S-                | M <sub>3</sub> AS <sub>3</sub> - | CAS <sub>2</sub> - | M <sub>2</sub> S-  | M <sub>2</sub> S-  | M <sub>2</sub> S-  | M <sub>2</sub> S- |
| М                      | М              | C <sub>2</sub> S   | М                                | МА                 | МА                 | МА                 | МА                 | МА                 | МА                              | МА                               | M <sub>3</sub> AS <sub>3</sub>  | CAS <sub>2</sub>                 | C <sub>2</sub> AS  | CAS <sub>2</sub>                 | CAS <sub>2</sub>                 | C <sub>2</sub> AS  | CAS <sub>2</sub>   | C <sub>2</sub> S   | C <sub>2</sub> S   | CAS <sub>2</sub>  |
| Объемы                 | 0,179735       | 0,045719   | 0,045848                         | 0,030441           | 0,02778            | 0,019305           | 0,054394           | 0,02324            | 0,031131                        | 0,062057                         | 0,043167                        | 0,078275                         | 0,029108           | 0,012298                         | 0,022373                         | 0,054655           | 0,043935           | 0,071925           | 0,124614           |                   |
| A <sub>0</sub>         | a <sub>1</sub> | 0  | 0                                | 2,69469            | 2,54676            | -0,69492           | 1                  | 1                  | 1                               | 0                                | -0,39276                        | -0,69492                         | -0,69492           | -0,88512                         | 2,09509                          | 4,16864            | 1,34719            | 2,68817            | 2,68817            | -0,59087          |
|                        | a <sub>2</sub> | -0,94175   | 3,70229                          | 0                  | -1,54676           | 0                  | 0                  | 0                  | 0                               | 0,96358                          | 1,39276                         | 0                                | 1,69492            | 4,85437                          | -5,94946                         | -5,92979           | -1,70644           | 0,00275            | -0,00168           | -1,13392          |
|                        | a <sub>3</sub> | 1,94175  | -2,70229                         | -0,00375           | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                               | -0,74651                         | 0                               | 0                                | 0                  | -2,96924                         | 4,85437                          | 5,42937            | 0                  | 0                  | 0,00239            | 0                 |
|                        | a <sub>4</sub> | 0  | 0                                | -1,69094           | 0                  | 1,69492            | 0                  | 0                  | 0                               | 0,78293                          | 0                               | 1,69492                          | 0                  | 0                                | 0                                | -2,66822           | 1,35925            | -1,69092           | -1,68888           | 2,72479           |
| M <sub>0</sub>         | b <sub>1</sub> | 0  | 0                                | 0                  | 0                  | 1                  | -1,43902           | -1,43902           | -1,43902                        | 0                                | -0,65835                        | 1                                | 1                  | -0,42248                         | 1                                | 1                  | 0,96324            | 0                  | 0                  | -0,42248          |
|                        | b <sub>2</sub> | 0  | 0                                | 1                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                               | -1,38662                         | -0,66723                        | 0                                | 0                  | 0                                | 0                                | 0                  | -0,40935           | -1,63709           | 1                  | 0                 |
|                        | b <sub>3</sub> | 0  | 0                                | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                  | 0                               | 1,07425                          | 0                               | 0                                | 0                  | 1,42247                          | 0                                | 0                  | 1,42248            | 1,42248            | 0                  | 1,42248           |
|                        | b <sub>4</sub> | 1  | 1                                | 0                  | 1                  | 0                  | 2,43902            | 2,43902            | 2,43902                         | 1,31237                          | 2,32558                         | 0                                | 0                  | 0                                | 0                                | 0                  | -0,97637           | 1,21461            | 0                  | 0                 |
| S <sub>0</sub>         | c <sub>1</sub> | 2,86533  | 2,86533                          | 9,17262            | 4,35354            | -3,55811           | 5,12021            | -0,56781           | -2,5461                         | 0                                | 1                               | -0,78804                         | 0,39458            | 1                                | -2,367                           | -2,367             | -2,28              | 0                  | 0                  | 1                 |
|                        | c <sub>2</sub> | -1,86533   | 7,33316                          | 0                  | -7,91975           | 4,56621            | 4,56621            | -1,51505           | 3,5461                          | 1,09271                          | 0                               | -0,95921                         | -0,96239           | 0                                | 3,367                            | 3,367              | 0,96894            | 3,875              | -2,367             | 0                 |
|                        | c <sub>3</sub> | 0  | -9,19849                         | -5,28207           | 4,56621            | -8,68642           | -8,68642           | 3,08286            | 0                               | 1,9007                           | 0                               | 2,74725                          | 3,08286            | 0                                | 0                                | 0                  | 0                  | 0                  | 3,367              | 0                 |
|                        | c <sub>4</sub> | 0  | 0                                | -2,89055           | 0                  | 8,67832            | 0                  | 0                  | 0                               | -1,99341                         | 0                               | 0                                | -1,51505           | 0                                | 0                                | 0                  | 2,31106            | -2,875             | 0                  | 0                 |
| C <sub>0</sub>         | d <sub>1</sub> | 0  | 0                                | -4,91742           | -4,64748           | 2,53725            | -3,65116           | -0,6055            | 3,64634                         | 4,97512                          | -1,43213                        | 2,96253                          | 0,42077            | -0,53313                         | 1,26192                          | -2,5241            | 2,4405             | 0                  | 0                  | -1,07039          |
|                        | d <sub>2</sub> | 1  | -3,9313                          | 0                  | 5,64748            | 0                  | 0                  | 3,25622            | -7,62147                        | -4,10791                         | -2,543                          | -1,03311                         | -1,02627           | -8,86345                         | 3,6264                           | 3,59048            | 1,03325            | -2,07738           | 1,26895            | 2,07039           |
|                        | d <sub>3</sub> | 0  | 4,9313                           | 2,8317             | 0                  | 4,65116            | 4,65116            | -1,65072           | 4,97513                         | -2,72204                         | 4,97513                         | -5,90454                         | -1,65072           | 5,42146                          | -8,86345                         | -4,93821           | 0                  | 0                  | -1,80504           | 0                 |
|                        | d <sub>4</sub> | 0  | 0                                | 3,08572            | 0                  | -6,18841           | 0                  | 0                  | 0                               | 2,85483                          | 0                               | 4,97512                          | 3,25622            | 4,97512                          | 4,97513                          | 4,87183            | -2,47375           | 3,07738            | 1,53609            | 0                 |

## 2.2 Установление тетраэдра, характеризующих составы шлаков рафинированного ферромарганца

Применение результатов ТДА относительно к шлакам от производства рафинированного ферромарганца, сводится к нахождению элементарных тетраэдров, внутри которых располагаются их составы, а нормативное распределение первичных фаз между вторичными соединениями для них равны 100% рассматриваемого тетраэдра. Для определения технологичности образующихся шлаков в процессе плавки, необходимо пересчитать средневзвешенные вещественные составы из таблицы 2.5 на четыре первичных оксидов системы М-С-А-S. В результате выяснилось, что шлаки рафинированного ферромарганца с применением в качестве восстановителя силикомарганца, располагается в тетраэдрах №17  $C_2AS-CS-M_2S-C_2S$  (таблица 2.6), ( $V=0,043935$ ) и их нормативный состав описывается следующими выражениями:

$$C_2AS = 2,68817 \cdot A$$

$$CS = -1,63709 \cdot M - 2,07738 \cdot C + 3,87500 \cdot S + 0,00275 \cdot A$$

$$M_2S = 1,42248 \cdot M$$

$$C_2S = 1,21462 \cdot M + 3,07738 \cdot C - 2,87500 \cdot S - 1,69092 \cdot A$$

Таблица 2.5 – Средневзвешенный химический состав шлаков марганцевых ферросплавов, выплавляемых силикотермическим и алюмосиликотермическим способами

| Материал       | MnO  | CaO   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CaO/ SiO <sub>2</sub> |
|----------------|------|-------|------------------|--------------------------------|------|-------------------------------|-----------------------|
| Шлак РФМн [13] | 14,0 | 46,0  | 31,5             | 0,15                           | 1,65 | 0,05                          | 1,40                  |
| РИР            | 18,0 | 48,0  | 25,2             | 2,5                            | -    | 0,01                          | 1,90                  |
| Опытный шлак 1 | 13,0 | 41,79 | 27,5             | 6,0                            | -    | 0,02                          | 1,52                  |
| Опытный шлак 2 | 13,0 | 45,6  | 26,0             | 10,0                           | -    | 0,02                          | 1,75                  |

Таблица 2.6 – Вещественные и нормативные фазовые составы шлаков марганцевых ферросплавов на базе системы М-С-А-S

| Материал       | № тетраэдра | Вещественный состав, % |       |       |       | Нормативно-фазовый состав, % |       |      |                  |      |                  |
|----------------|-------------|------------------------|-------|-------|-------|------------------------------|-------|------|------------------|------|------------------|
|                |             | М                      | С     | А     | С     | C <sub>2</sub> AS            | М     | АС   | C <sub>2</sub> S | CS   | M <sub>2</sub> S |
| Шлак РФМн      | 17          | 15,03                  | 49,38 | 2,31  | 33,28 | 6,20                         | -     | -    | 70,64            | 1,77 | 21,34            |
| РИР            | 3           | 13,68                  | 54,73 | 2,85  | 28,73 | 1,98                         | 19,21 | 2,99 | 75,82            | -    | -                |
| Опытный шлак 1 | 18          | 14,72                  | 47,33 | 6,80  | 31,15 | 18,27                        | 1,05  |      | 61,23            |      | 19,45            |
| Опытный шлак 2 | 18          | 13,74                  | 48,20 | 10,57 | 27,48 | 28,42                        | 9,84  | -    | 56,19            | -    | 5,5              |

Для высокоосновного рудно-известкового расплава (РИР) моделируется в тетраэдре под №3  $C_2AS-M-AC-C_2S$  ( $V=0,04585$ ), данный тетраэдр характеризуются высоким содержанием оксида кальция и отношением

CaO/SiO<sub>2</sub>=1,8-2,2 (таблица 2.6). Аналитические выражения вторичных фаз имеют следующий вид:

$$C_2AS = -4.91742 \cdot C + 9.17262 \cdot S + 2.69469 \cdot A$$

$$M = 1.00000 \cdot M$$

$$AC = 2.83170 \cdot C - 5.28206 \cdot S - 0.00375 \cdot A$$

$$C_2S = 3.08572 \cdot C - 2.89055 \cdot S - 1.69094 \cdot A$$

В результате расчетов установлено, что шлаки выплавки рафинированного ферромарганца с применением АМС находится в тетраэдре №18 C<sub>2</sub>S-C<sub>2</sub>AS-M-M<sub>2</sub>S (V=0,071925) (рисунок 2.2), где происходит рост содержания оксида C<sub>2</sub>AS, в которых двухкальциевый силикат (C<sub>2</sub>S) не является первичной фазой кристаллизации. Уравнения трансформации квазисистемы C<sub>2</sub>S-C<sub>2</sub>AS-M-M<sub>2</sub>S полученные из таблицы 7 выглядят следующим образом:

$$C_2S = 1,53610 \cdot C - 1,68888 \cdot A$$

$$C_2AS = 2,68817 \cdot A$$

$$M = 1,00000 \cdot M + 1,26895 \cdot C - 2,36700 \cdot S - 0,00168 \cdot A$$

$$M_2S = -1,80504 \cdot C + 3,36700 \cdot S + 0,00239 \cdot A$$

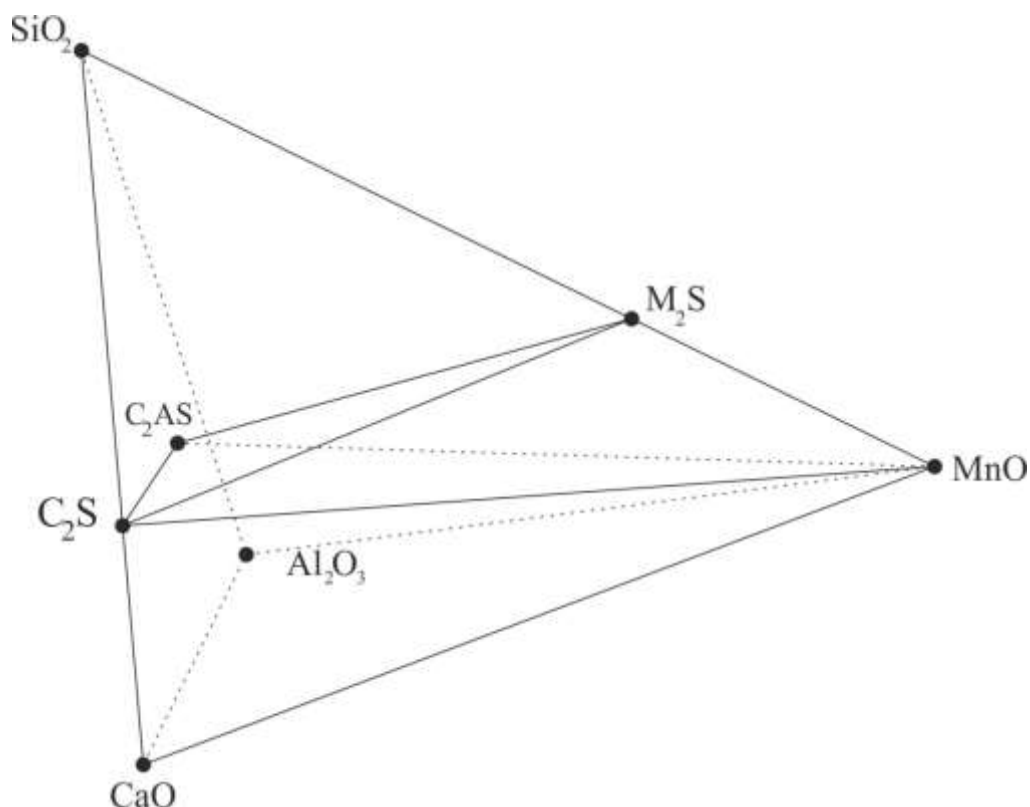


Рисунок 2.2 – Составная часть системы MnO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Проведенными теоретическими исследованиями по установлению фазовых равновесий в С-М-S-A и формированию полей кристаллизации фаз в главных её сечениях показано, что в областях непосредственно характеризующих составы шлаков алюмосиликотермического ферромарганца, преобладают глинозёмные вторичные соединения, в незначительном количестве – вторичные соединения на основе кальция, чем объясняется значительное снижение

концентрации  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (от 70-75% в шлаках приведенных заводов до 40-45% в шлаках по разработанной технологии) и появление в фазовом составе шлака фазы  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (до 45%) в опытных шлаках.

Как видно из рисунка 2.3 при повышении содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  происходит частичное перемещение фазового состава в поле кристаллизации, где существует  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  в присутствии  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ . Это хорошо видно из диаграммы состояния системы  $\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$ , при основности 1,5-1,7.

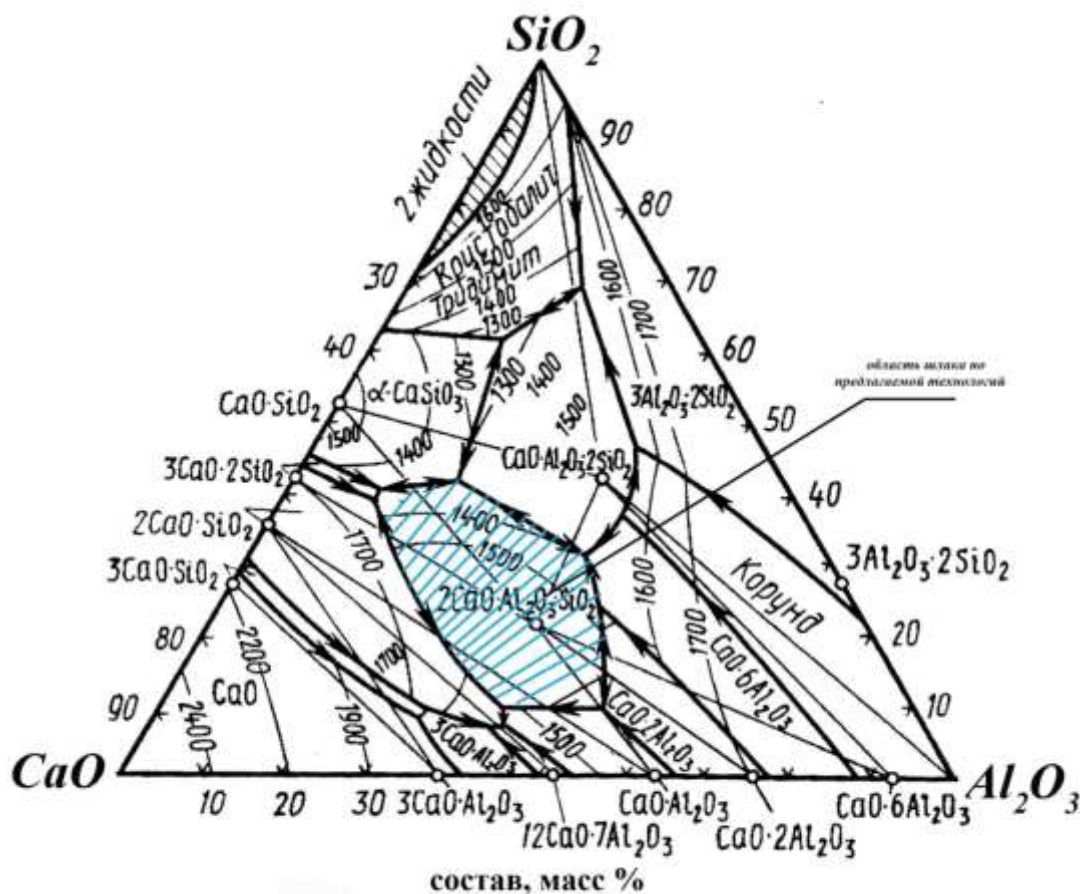
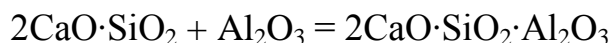


Рисунок 2.3 – Диаграмма состояния системы  $\text{CaO}\text{-}\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3$

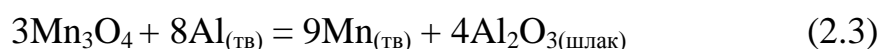
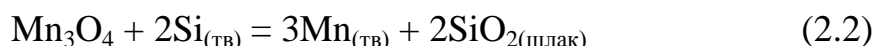
Примечание – Составлено по источнику [46]

Таким образом, смещение состава конечного шлака в сторону геленита посредством введения в шихту АМС отрицательно не влияет на технологию выплавки рафинированного ферромарганца. Тем более, что указанное перемещение повышает температуру плавления шлака и, следовательно, всего процесса, благоприятствует полноте восстановления, как марганца, так и кремния из их силикатов, а именно из тефроита  $\text{M}_2\text{S}$ . Однако, в силу ограничения содержания кремния в ферромарганце по ГОСТу 4755-91 чрезмерное повышенное содержания глинозёма в шлаке нежелательно, поскольку это способствует более глубокому восстановлению кремния.

### 2.3 Термодинамические аспекты восстановления марганца при карбо- и металлотермии

Как известно, сущность процесса получения рафинированного ферромарганца заключается в достижении максимальной степени восстановления марганца из руды (шлакового расплава) и наибольшей степени рафинирования исходного восстановителя (кремнистого или кремнеалюминиевого) от кремния и алюминия.

В процессах карбо- и металлотермии при восстановлении марганца из руды в общем виде развиваются следующие реакции:



В действительности, процесс восстановления осуществляется по многочисленным взаимодействиям с образованием промежуточных и конечных соединений. По причине отсутствия надежных термодинамических данных для таких соединений, возможна лишь приближенная оценка полноты протекающих процессов [47, 48].

Для осуществления термодинамических расчетов реакций (2.1), (2.2) и (2.3) использованы константы веществ, участвующих в реакциях: энтальпии ( $\Delta_f H_{298}^0$ ,  $\Delta H_{\text{ПР}}$ ), энтропии ( $S_{298}^0$ ,  $\Delta S_{\text{ПР}}$ ) и значения коэффициентов уравнения теплоемкости ( $C_p$ ) с учетом фазовых превращений [49, 50].

Как правило, при выполнении расчета определяемых термодинамических величин при высоких температурах, вначале находят стандартные значения вышеупомянутых функций. Из литературы известны соотношения [51]:

$$\Delta_r H_{298}^0 = (\Delta_f H_{298}^0)_{\text{прод.}} - (\Delta_f H_{298}^0)_{\text{реак}} \quad (2.4)$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = (S_{298}^0)_{\text{прод.}} - (S_{298}^0)_{\text{реак}} \quad (2.5)$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 \quad (2.6)$$

$$\Delta C_{p298}^0 = (\sum C_{p298}^0)_{\text{прод.}} - (\sum C_{p298}^0)_{\text{реак.}} \quad (2.7)$$

Для реакций (2.1), (2.2) и (2.3) значения термодинамических функций в стандартных условиях составляют:

$$\Delta_r H_{298(3)}^0 = 944580 \text{ Дж/моль}; \quad \Delta_r S_{298(3)}^0 = 641,07 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298(3)}^0 &= 753541,14 \text{ Дж/моль}; \Delta C_{p298(3)}^0 = -23,10 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \\ \Delta_r H_{298(4)}^0 &= -332020,00 \text{ Дж/моль}; \Delta_r S_{298(4)}^0 = -64,35 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \\ \Delta_r G_{298(4)}^0 &= -312843,70 \text{ Дж/моль}; \Delta C_{p298(4)}^0 = -50,74 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \end{aligned} \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298(5)}^0 &= -2540260,00 \text{ Дж/моль}; \Delta_r S_{298(5)}^0 = -241,83 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \\ \Delta_r G_{298(5)}^0 &= -2468194,66 \text{ Дж/моль}; \Delta C_{p298(5)}^0 = -103,10 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \end{aligned} \quad (2.10)$$

В дальнейшем, при расчете зависимости энергии Гиббса от температуры, для точности, простоты и удобства применяли формулу (2.11), приведенную в работе [52]:

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0 = \Delta a \cdot T + \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot T^2 - \Delta c \cdot T^{-1} + X - T(\Delta a \cdot \ln T + \Delta b \cdot T - \frac{1}{2} \Delta c \cdot T^2 + Y) = \\ X + (\Delta a - Y) \cdot T - \Delta a \cdot T \cdot \ln T - \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{2} \cdot \Delta c \cdot T^{-2} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Величины «X» и «Y» находили по следующим формулам (2.12) и (2.13):

$$X = \Delta_r H_T^0 - \Delta a \cdot 298 - \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot 298^2 + \Delta c \cdot 298^{-1} \quad (2.12)$$

$$Y = \Delta_r S_{298}^0 - \Delta a \cdot \ln 298 - \Delta b \cdot 298 + \frac{1}{2} \cdot \Delta c \cdot 298^{-2} \quad (2.13)$$

Изучаемый температурный интервал для реакций (2.1, 2.2 и 2.3) составляет от 298 К до ~2773 К, т.к. основные окислительно-восстановительные процессы проходят в этом промежутке. Рассматриваемый диапазон охватывает весь температурный интервал фазовых превращений марганцевой руды и восстановителя (углерода, кремнистого или кремнеалюминиевого).

Для рассматриваемых реакций (2.1), (2.2) и (2.3) имеются по 5 температурных интервалов, соответственно, обусловленных фазовыми превращениями исходных реагентов и образующихся продуктов.

На рисунке 2.4 приведен график, а в таблице 2.7 представлены уравнения температурной зависимости изменения энергии Гиббса реакции (2.1).

Таблица 2.7 – Уравнения температурной зависимости энергии Гиббса реакции (2.1)

| Уравнение, Дж/моль Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | Температурный интервал фазовых переходов, К |
|---|---|
| $\Delta G_T = 938514,91 - 621,04T$                | $\Delta T = 298,15 - 773$                   |
| $\Delta G_T = 908232,98 - 582,95T$                | $\Delta T = 773 - 1273$                     |
| $\Delta G_T = 873358,81 - 556,47T$                | $\Delta T = 1273 - 1773$                    |
| $\Delta G_T = 831338,36 - 533,38T$                | $\Delta T = 1773 - 2273$                    |
| $\Delta G_T = 782129,83 - 512,17T$                | $\Delta T = 2273 - 2773$                    |

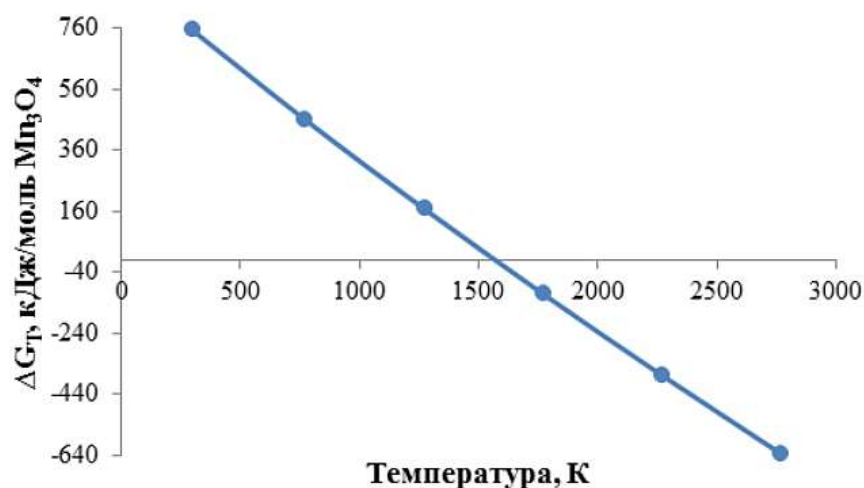


Рисунок 2.4 – Температурная зависимость энергии Гиббса реакции (2.1)

В стандартных условиях протекание реакции (2.1) невозможно, т.к. значение изменение изобарного потенциала положительное (рисунок 2.4). Дальнейший рост температуры свыше  $\sim 1500$  К приводит к началу смещения термодинамического равновесия в правую сторону реакции. С повышением температуры процесс образования продуктов реакции интенсифицируется.

Расчитанные термодинамические значения реакции (2.2) обобщены на рисунке 2.5 и в таблице 2.8.

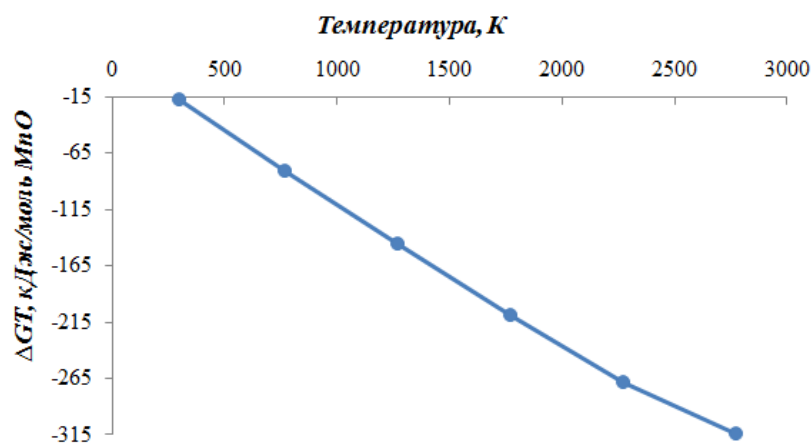


Рисунок 2.5 – Температурная зависимость энергии Гиббса реакции (2.2)

Таблица 2.8 – Уравнения температурной зависимости энергии Гиббса реакции (2.2)

| Уравнение, Дж/моль $Mn_3O_4$        | Температурный интервал фазовых переходов, К |
|-------------------------------------|---|
| $\Delta G_T = -342223,59 + 94,69T$  | $\Delta T = 298,15 - 773$                   |
| $\Delta G_T = -360885,46 + 118,91T$ | $\Delta T = 773 - 1273$                     |
| $\Delta G_T = -371190,73 + 126,88T$ | $\Delta T = 1273 - 1773$                    |
| $\Delta G_T = -375541,04 - 129,34T$ | $\Delta T = 1773 - 2273$                    |
| $\Delta G_T = -374005,44 - 128,72T$ | $\Delta T = 2273 - 2773$                    |

Как видно из рисунка 2.5, с повышением температуры значения энергии Гиббса растёт интенсивно, тем самым обуславливая направление хода процесса слева направо, т.е. в сторону образования продуктов реакции. Дальнейшие изменения в фазовых переходах при температурах выше 2000 К интенсифицируют данную реакцию и способствуют её глубокому и полному протеканию реакции.

Результаты термодинамических расчётов реакции (2.3) приведены на рисунке 2.6 и в таблице 2.9.

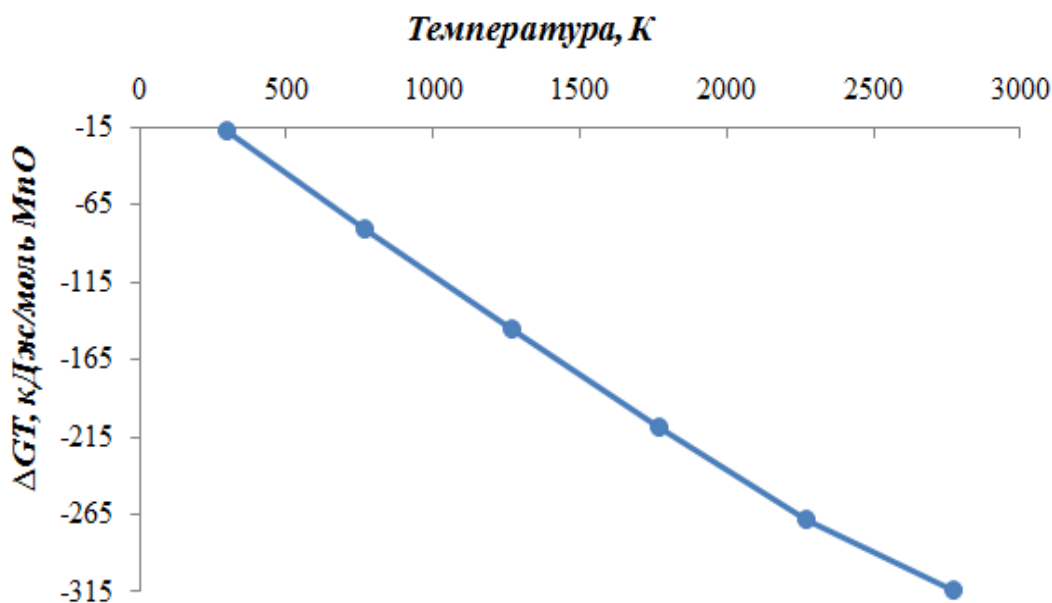


Рисунок 2.6 – Температурная зависимость энергии Гиббса реакции (2.3)

Таблица 2.9 – Уравнения температурной зависимости энергии Гиббса реакции (2.3)

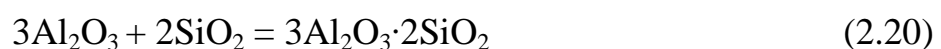
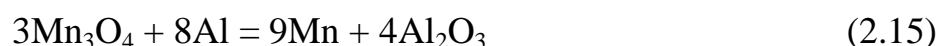
| Уравнение, Дж/моль Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | Температурный интервал фазовых переходов, К |
|---|---|
| $\Delta G_T = -2579423,90 + 310,16T$              | $\Delta T = 298,15-773$                     |
| $\Delta G_T = -2603040,59 + 338,80T$              | $\Delta T = 773-1273$                       |
| $\Delta G_T = -2646907,73 + 371,87T$              | $\Delta T = 1273-1773$                      |
| $\Delta G_T = -2711880,52 + 407,47T$              | $\Delta T = 1773-2273$                      |
| $\Delta G_T = -2797934,92 + 444,50T$              | $\Delta T = 2273-2773$                      |

Исходя из рассчитанных величин и приведенной на рисунке 2.6, можно прийти к выводу, что восстановление оксида марганца с алюминием положительно влияет на протекание реакции. Если сравнить значений энергий Гиббсов реакций (2.2) и (2.3), показатель  $\Delta G_T$  реакции (2.3) на 5 раза превышает, чем показатель  $\Delta G_T$  реакции (2.2). Участвующие при восстановлении марганца кремний и алюминий во всем исследованном интервале температур имеют отрицательные значения изменения энергии Гиббса, что в свою очередь подтверждает вероятность протекания реакций в заданных условиях.



В результате восстановительных процессов, образованные по реакциям (2.2) и (2.3)  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , имеют разные температуры плавления. Высокую температуру плавления имеет глинозем ( $\sim 2050^\circ\text{C}$ ) и меньшую – кремнезем ( $\sim 1710^\circ\text{C}$ ), а растворы или соединения оксидов – (алюмосиликаты), образующиеся в процессах восстановления, как правило, имеют более низкую температуру плавления, чем исходные вещества, что способствуют образованию жидких и маловязких продуктов восстановления.

Образующиеся при экзотермических реакциях продукты ( $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и загораемая известь ( $\text{CaO}$ ), взаимодействуют между собой по реакциям:



Можно предполагать, что образованные по реакциям (2.14-2.18)  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , на основе взаимодействий (2.19-2.20) формируют алюмосиликатные соединения типа андалузита ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) и муллита ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), при этом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  отводит из зоны реакции  $\text{SiO}_2$  и снижает его активность. Восстановительную способность кремния усиливается благодаря восстановлению его алюминием из  $\text{SiO}_2$  по реакции (2.18). В присутствии  $\text{CaO}$ , кремнезем связывается в прочные силикаты кальция -  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , по химизму (2.21-2.22), что способствует полноте степени восстановления марганца, смещая равновесие реакций вправо и увеличивая вероятность реакций (2.23-2.24) с образованием ассоциатов типа  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

Появление в фазовом составе шлака вышеперечисленных соединений, с температурой плавления ниже, чем у чистых оксидов, которые влияют на физические свойства (межфазное натяжение, вязкость) и температуру шлака, повышая его технологичность могут существенно способствовать улучшению осаждения запутавшихся корольков ферромарганца. Выделяющееся тепло экзотермических реакций способствует образованию жидкоподвижного шлака.

Проведенными расчетами показано, что углетермическое восстановление марганца требует высокой температуры (~1500-1700К), и, соответственно, большого расхода тепла. Как показывают результаты расчетов, процесс металлотермического восстановления марганца, напротив, носит экзотермический характер. Участвующие в восстановлении марганца из руды кремний и алюминий во всем исследованном интервале температур имеют отрицательные значения изменения энергии Гиббса, что, в свою очередь, подтверждает высокую вероятность протекания реакций в прямом направлении, в сторону образования продуктов реакции. Результаты термодинамической оценки прохождения вышеупомянутых реакций теоретически подтверждают позитивное влияние совместного участия кремния и алюминия в восстановительных процессах при выплавке ферромарганца. Рассчитанные данные по изменению энергии Гиббса в интервале температур 298-2773 К, указывают на целесообразность применения комплексных сплавов на основе алюминия и кремния в качестве восстановителей при выплавке низкоуглеродистых марок ферромарганца.

#### **2.4 Термодинамическое моделирование процесса восстановления марганца при выплавке рафинированного ферромарганца металлотермическим способом**

Целью проведенного исследования является рассмотрение процесса восстановления марганца кремнием и алюминием, как отдельно каждым восстановителем, так и совместно, из марганецсодержащих оксидных материалов.

Решение задачи по определению условий восстановления марганца осуществлялось с использованием методов термодинамического моделирования на основе расчета равновесных состояний в модельных термодинамических системах [53, 54]. Для определения термодинамических параметров выплавки рафинированного ферромарганца использовался программный комплекс «Терра», позволяющий на основе принципа максимума энтропии находить равновесный состав многокомпонентной, гетерогенной термодинамической системы для высокотемпературных условий [55]. Преимуществом данной программы является его универсальность, позволяющий исследовать произвольные по химическому составу системы на основании одной только справочной информации о термических и термодинамических свойствах индивидуальных веществ – компонентов равновесия. Эти свойства известны для широкого спектра химических соединений, находящихся в газообразном, конденсированном и

ионизированном состоянии, в температурном диапазоне, характерном для большинства инженерных расчётов. С помощью расчета термодинамического равновесия можно определить принципиальную возможность получения тех или иных веществ, выделение которых является основным при решении задачи оценки предельного конечного состояния, определить область допустимых значений параметров.

Сущность методики исследования заключалась в следующем: путем варьирования элементов восстановителя, а именно кремния и алюминия, как отдельно, так и совместно, возможно прогнозировать и подобрать оптимальный состав восстановителя и определить термодинамические условия, влияющие температуры необходимых для осуществления процесса восстановления марганца.

Полное термодинамическое моделирование для выплавки рафинированного ферромарганца проведено в интервале температур 500-2000°C при давлении  $P=0,1$  МПа. В качестве исходных данных для определения параметров термодинамического равновесия для реальных составов шихты выплавки рафинированного ферромарганца использовали следующее содержание рабочего тела %:  $Mn_3O_4$  28,94;  $Fe_2O_3$  – 1,85;  $SiO_2$  – 6,34;  $CaO$  – 33,51;  $Al_2O_3$  – 1,22;  $MgO$  – 1,17;  $P_2O_5$  – 0,02;  $Mn$  – 17,5;  $Fe$  – 4,17;  $C$  – 0,12;  $S$  – 0,03;  $P$  – 0,09,  $Si$  и  $Al$  – от 5 до 25, которое было получено из расчетов суммирования оксидов высокоосновного марганцевого концентрата с оксидами извести и восстановителя.

#### *Восстановление кремнием*

Анализ полученных результатов термодинамических расчетов показал (рисунок 2.7), что с ростом концентрации кремния от 5 до 10%, наблюдается резкий рост концентрации  $Mn(c)$  от 45 до 67% соответственно. Это объясняется тем, что происходит процесс восстановления  $MnO \rightarrow Mn$ , причем  $MnO(c)$  полностью исчезает при количестве кремния в системе, равном 8%. Далее, при повышении концентрации кремния до 15%, происходит снижение содержания чистого марганца до полного исчезновения за счет появления в системе избыточного количества кремния. Часть кремния соединяясь с оксидами кальция образовалась фаза силицид кальция ( $Ca_3Si_2O_7$ ) и с ростом концентрации кремния до 20%, повышается состав  $Ca_3Si_2O_7$  до 43%, далее с ростом содержания кремния до 25%, наблюдается уменьшение концентрации  $Ca_3Si_2O_7$  до 22%. Одновременно в системе появляется новая фаза  $Mn_3Si$ , содержания, которого составила 44%, а при 20% концентрации кремния характерны резкий рост концентрации  $Mn_5Si_3$  до 21%, но при содержании кремния равном 25%, наблюдается снижение данной фазы до полного исчезновения. Дальнейшее повышение концентрации кремния не дала, никаких четких термодинамических данных и не наблюдалось появления новых фаз.

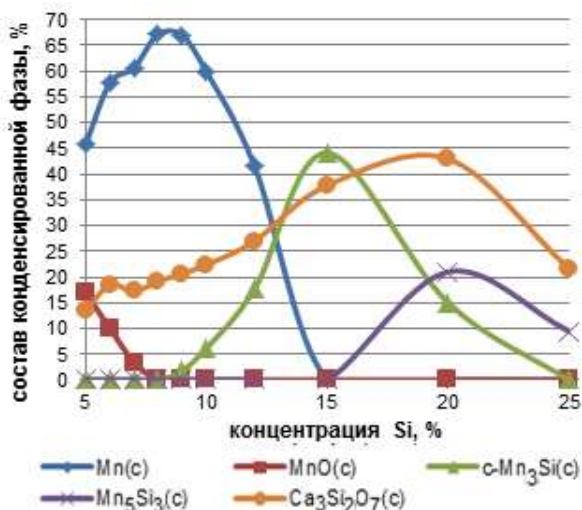


Рисунок 2.7 – Зависимость состава конденсированной фазы от расхода кремния

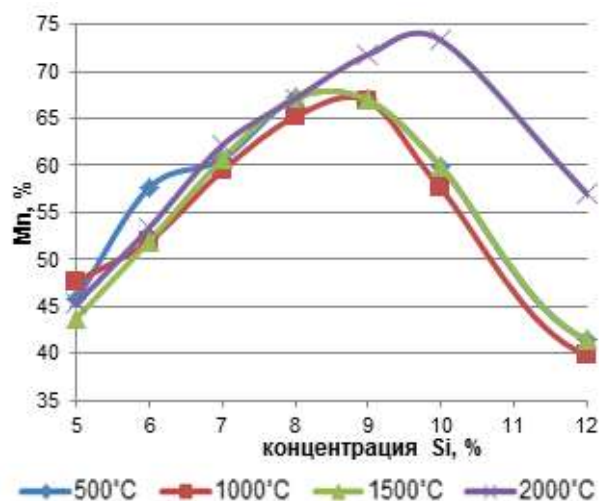


Рисунок 2.8 – Зависимость концентрация марганца в металлической фазе от расхода кремния при температурах 500-2000°C

На рисунке 2.8 представлены зависимость количества восстановленного марганца от расхода восстановителя при различных температурах. Из представленных данных видно, что количество чистого марганца максимально при расходе кремния 8-10%, причем чем выше температура, тем выше содержания марганца в металле.

#### *Восстановление алюминием*

Более низкая степень восстановления марганца, в сравнении с кремнием, наблюдается при использовании в качестве восстановителя алюминия. Результаты представлены на рисунке 2.9, из которого следует, что полное восстановление марганца происходит при расходе алюминия равным 10%. Этому значению соответствует максимальное содержание марганца в системе 54%, но при этом количество MnO(c) снижается до нуля. Далее с ростом концентрации алюминия до 20%, значение марганца снижается до 28% за счет образования новой фазы Mn<sub>3</sub>Si. Дальнейшее увеличение расхода восстановителя приводит к исчезновению чистого марганца и часть алюминия, соединяясь с оксидом кальция образует алюминат кальция CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. При этом с ростом концентрации алюминия содержание CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> линейно растет.

Как видно из результатов на рисунке 2.10, повышение температуры от 500 до 1500°C приводит некоторому увеличению степени восстановления марганца. Выше температуры 1500°C наблюдается снижение содержания этой фазы.

#### *Восстановление кремнием и алюминием*

Для оценки совместного восстановления марганца кремнием и алюминием провели расчет, который в исходный состав смеси добавили 3% алюминия и при этом варьировалось расход кремния от 5 до 25%. Результаты расчетов приведены на рисунках 2.11 и 2.12.

Как видно, из результатов рисунка 2.11, при совместном восстановлении оксида марганца кремнием и алюминием степень восстановления достигла

73%, при расходе кремния 10% и алюминия 3%. Дальнейшее увеличение расхода кремния приводит к уменьшению чистого Mn(c), т.к. избыток кремния образует силикат марганца Mn<sub>3</sub>Si(c).

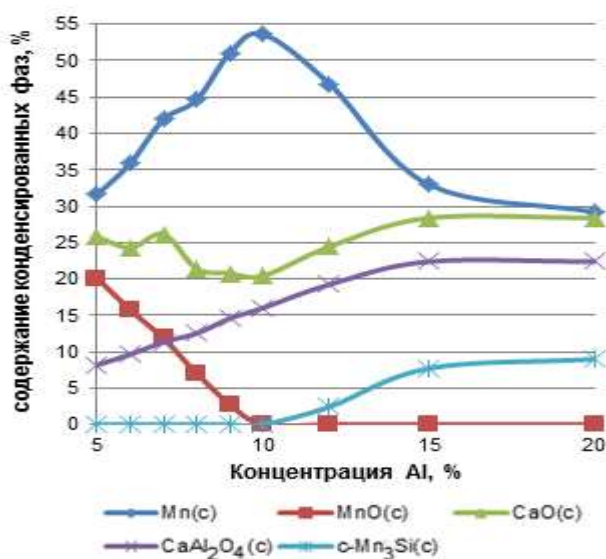


Рисунок 2.9 – Зависимость состава конденсированной фазы от расхода алюминия

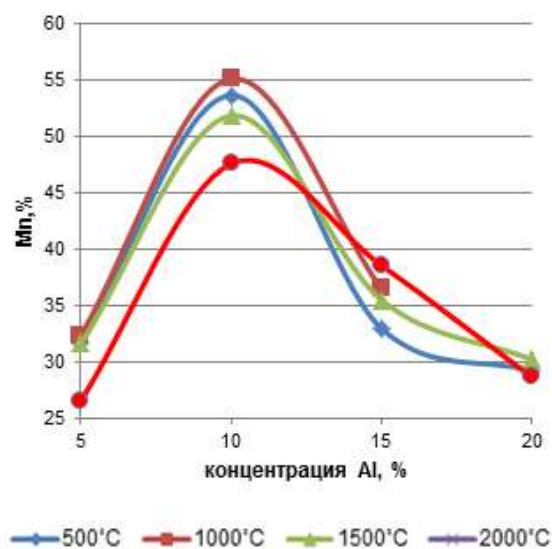


Рисунок 2.10 – Зависимость концентрация марганца в металлической фазе от расхода алюминия при температурах 500-2000°C

Определенный интерес представляет шлаковая фаза (рисунок 2.12), где содержание Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> увеличивается в диапазоне изменения кремния от 5 до 20 до 9,6% и исчезает при равном 25% кремния. Количество силикатов CaSiO<sub>3</sub> и Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> неравномерно растёт в диапазоне от 5 до 25% кремния до 9,5% и 10,6%. В том числе в шлаковой фазе присутствует CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и с ростом содержания кремния от 5 до 25%, увеличиваются их содержания от 0,8 до 3,5%, соответственно. Это связано снижением содержания фазы Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> и с ее полным исчезновением. В виде реакции она выглядит следующем образом: Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> → CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + CaSiO<sub>3</sub>.

На рисунке 2.13 приведены график зависимости марганца в металлической фазе от расхода восстановителя при температурном интервале T=500-2000°C. Из данных рисунка 2.13 видно, что оптимальным температурным интервалом для полного восстановления марганца является T=1000-1500°C.

Эффективность восстановления марганца совместно кремнием и алюминием способствует полному восстановлению марганца (73%) при расходе восстановителя кремния 10% и алюминия 3%, при температурном интервале T=500-2000°C [56].

Таким образом, проведенные расчеты в полной мере позволили рассмотреть все физико-химические процессы, протекающие при выплавке рафинированного ферромарганца металлургическим процессом.

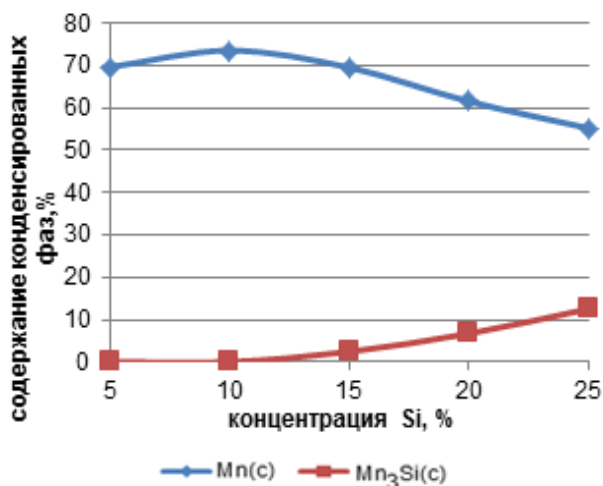


Рисунок 2.11 – Зависимость состава металлической фазы от расхода кремния

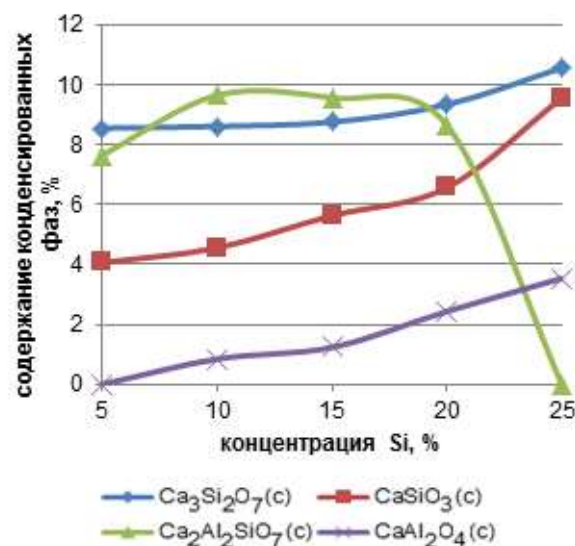


Рисунок 2.12 – Зависимость состава шлаковой фазы от расхода кремния

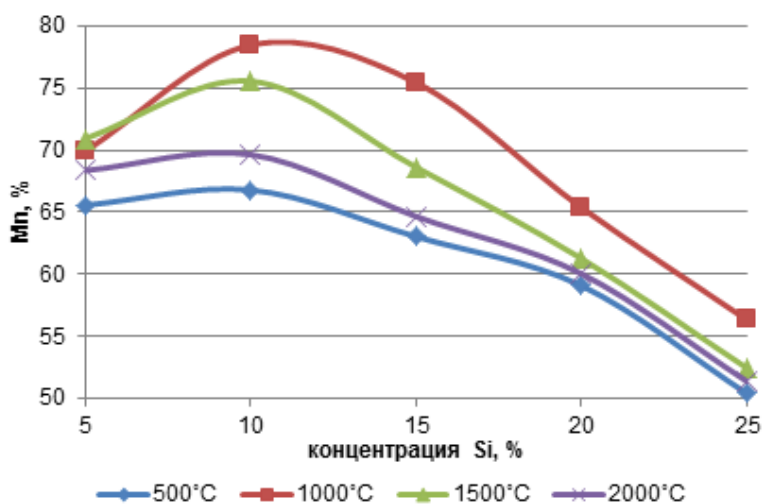


Рисунок 2.13 – Зависимость концентрация марганца в металлической фазе от расхода кремния при температурах 500-2000°C

## 2.5 Экспериментально-статическое моделирование процесса и влияния различных факторов на степень извлечения марганца

Как показывает практика, при выплавке рафинированных марок ферромарганца на степень извлечения марганца из шихты ( $y$ ) наибольшее влияние оказывает следующие параметры: химический состав марганцевой руды (содержание Mn)  $x_1$  и восстановителя, (в нашем случае комплексного сплава АМС, содержание Mn, Si, Al),  $x_2$ ,  $x_3$  и  $x_4$  соответственно; основность шлака  $x_5$ . Исходя из практических соображений, важно знать как будет изменяться степень извлечения марганца в зависимости варьирования вышеуказанных параметров. Для этого, методом множественных корреляций,

согласно [57, 58], была построена экспериментально-статическая модель, которая основывается на следующие задачи:

- определение коэффициентов уравнения регрессии;
- проверка адекватности модели объекту;
- определить коэффициент множественной корреляции и оценить его значимость.

Решение:

1. *Определение коэффициентов уравнения регрессии*

Общее уравнение ищем для  $k=5$  в виде:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5$$

Результаты предварительной обработки исходных статических данных и вычисления  $x_{cp}$  и  $y_{cp}$ ,  $S_{xcp}$  и  $S_{ycp}$  по формулам:

$$x_{cp} = \sum_{i=1}^n x_i/n; \quad y_{cp} = \sum_{i=1}^n y_i/n; \quad S_{xcp} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - x_{cp})^2}; \quad S_{ycp} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - y_{cp})^2}$$

приведены в таблице 2.10. Затем, производим нормирование переменных по формулам:

$$Y_i = \frac{(y_i - y_{cp})}{S_{ycp}}; \quad X_i = \frac{(x_i - x_{cp})}{S_{xcp}}$$

Полученные результаты представлены в таблице 2.11. После этого определяем выборочные коэффициенты парной корреляции по формулам:

$$r_{Y_i X_i} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n Y_i X_i; \quad r_{X_1 X_m} = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n X_i X_m$$

Результаты сводим в таблицу 2.12. Для определения коэффициентов регрессии для  $k=5$ :  $Y = a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_5X_5$ , решим систему линейных уравнений для  $k=5$ , составленную с учетом таблицы 2.12 и имеющую вид:

$$\left[ \begin{array}{l} a_1 - 0,876a_2 + 0,878a_3 + 0,870a_4 + 0,836a_5 = -0,247 \\ -0,876a_1 + a_2 - 0,983a_3 - 0,998a_4 - 0,922a_5 = 0,496 \\ 0,878a_1 - 0,983a_2 + a_3 + 0,991a_4 + 0,955a_5 = -0,547 \\ 0,870a_1 - 0,998a_2 + 0,991a_3 + a_4 + 0,931a_5 = 0,496 \\ 0,836a_1 - 0,922a_2 + 0,955a_3 + 0,931a_4 + a_5 = -0,608 \end{array} \right.$$

Таблица 2.10 – Исходные и расчетные данные

| № опыта          | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | $x_4$ | $x_5$ | $y_i, \%$ | $(\frac{x_{1cp} - x_1}{x_1})^2$ | $(x_{2cp} - x_2)^2$ | $(x_{3cp} - x_3)^2$ | $(x_{4cp} - x_4)^2$ | $(x_{5cp} - x_5)^2$ | $(y_i - y_{cp})^2$ | $\hat{y}$ | $(y_i - \hat{y})^2$ |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|---------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|-----------|---------------------|
| 1                | 30,0  | 50,0  | 25,0  | 15,0  | 1,40  | 76,00     | 6,25                            | 136,11              | 156,25              | 32,11               | 0,05                | 22,56              | 75,51     | 0,24                |
| 2                | 30,0  | 50,0  | 25,0  | 15,0  | 1,43  | 74,00     | 6,25                            | 136,11              | 156,25              | 32,11               | 0,04                | 7,56               | 75,28     | 1,64                |
| 3                | 30,0  | 43,0  | 30,0  | 12,0  | 1,45  | 70,00     | 6,25                            | 21,78               | 56,25               | 7,11                | 0,03                | 1,56               | 70,26     | 0,07                |
| 4                | 30,0  | 43,0  | 30,0  | 12,0  | 1,50  | 71,00     | 6,25                            | 21,78               | 56,25               | 7,11                | 0,02                | 0,06               | 69,88     | 1,25                |
| 5                | 30,0  | 40,0  | 35,0  | 10,0  | 1,55  | 70,50     | 6,25                            | 2,78                | 6,25                | 0,44                | 0,01                | 0,56               | 71,51     | 1,02                |
| 6                | 30,0  | 40,0  | 35,0  | 10,0  | 1,60  | 71,50     | 6,25                            | 2,78                | 6,25                | 0,44                | 0,001               | 0,06               | 71,13     | 0,13                |
| 7                | 35,0  | 35,0  | 40,0  | 8,0   | 1,65  | 72,00     | 6,25                            | 11,11               | 6,25                | 1,78                | 0,0004              | 0,56               | 73,17     | 1,37                |
| 8                | 35,0  | 35,0  | 40,0  | 8,0   | 1,70  | 73,00     | 6,25                            | 11,11               | 6,25                | 1,78                | 0,005               | 3,06               | 72,79     | 0,044               |
| 9                | 35,0  | 32,0  | 45,0  | 6,0   | 1,73  | 74,00     | 6,25                            | 40,11               | 56,25               | 11,11               | 0,01                | 7,56               | 74,57     | 0,33                |
| 10               | 35,0  | 32,0  | 45,0  | 6,0   | 1,75  | 75,00     | 6,25                            | 40,11               | 56,25               | 11,11               | 0,01                | 14,06              | 74,42     | 0,37                |
| 11               | 35,0  | 30,0  | 50,0  | 5,0   | 1,80  | 65,00     | 6,25                            | 69,44               | 156,25              | 18,78               | 0,03                | 39,06              | 63,99     | 1,02                |
| 12               | 35,0  | 30,0  | 50,0  | 5,0   | 2,0   | 63,00     | 6,25                            | 69,44               | 156,25              | 18,78               | 0,14                | 68,06              | 62,48     | 0,27                |
| $\Sigma$         | 390,0 | 460,0 | 450,0 | 112,0 | 19,56 | 855,00    | 75,00                           | 562,67              | 875,00              | 142,67              | 0,35                | 164,75             | -         | 7,72                |
| $x_{cp}, y_{cp}$ | 32,50 | 38,33 | 37,50 | 9,33  | 1,63  | 71,25     | -                               | -                   | -                   | -                   | -                   | -                  | -         | -                   |
| $S_x, S_y$       | -     | -     | -     | -     | -     | -         | 2,61                            | 7,15                | 8,92                | 3,60                | 0,18                | 3,86               | -         | -                   |



Таблица 2.11 – Значения нормированных факторов

| № опыта | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | X <sub>4</sub> | X <sub>5</sub> | Y      |
|---------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|
| 1       | -0,957         | 1,631          | -1,401         | 1,573          | -1,298         | 1,110  |
| 2       | -0,957         | 1,631          | -1,401         | 1,573          | -1,129         | 0,642  |
| 3       | -0,957         | 0,652          | -0,840         | 0,740          | -1,016         | -0,292 |
| 4       | -0,957         | 0,652          | -0,840         | 0,740          | -0,734         | -0,058 |
| 5       | -0,957         | 0,233          | -0,280         | 0,185          | -0,451         | -0,175 |
| 6       | -0,957         | 0,233          | -0,280         | 0,185          | -0,169         | 0,0584 |
| 7       | 0,957          | -0,466         | 0,280          | -0,370         | 0,112          | 0,175  |
| 8       | 0,957          | -0,466         | 0,280          | -0,370         | 0,395          | 0,409  |
| 9       | 0,957          | -0,885         | 0,841          | -0,925         | 0,564          | 0,642  |
| 10      | 0,957          | -0,885         | 0,841          | -0,925         | 0,677          | 0,876  |
| 11      | 0,957          | -1,165         | 1,401          | -1,203         | 0,959          | -1,460 |
| 12      | 0,957          | -1,165         | 1,401          | -1,203         | 2,089          | -1,928 |

Таблица 2.12 – Выборочные коэффициенты парной корреляции

| Коэф<br>фиценты | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | X <sub>4</sub> | X <sub>5</sub> | Y      |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------|
| X <sub>1</sub>  | 1,000          | -0,876         | 0,878          | -0,870         | 0,836          | -0,247 |
| X <sub>2</sub>  | -0,876         | 1,000          | -0,983         | 0,998          | -0,922         | 0,496  |
| X <sub>3</sub>  | 0,878          | -0,983         | 1,000          | -0,991         | 0,955          | -0,547 |
| X <sub>4</sub>  | -0,870         | 0,998          | -0,991         | 1,000          | -0,931         | 0,496  |
| X <sub>5</sub>  | 0,836          | -0,922         | 0,955          | -0,931         | 1,000          | -0,608 |

С помощью методом Крамера, были решены следующие значения коэффициентов уравнения а<sub>ж</sub>:

$$a_1=1,590; a_2=10,548; a_3=-6,585; a_4=-15,459; a_5=-0,313.$$

Таким образом, уравнение регрессии в безразмерном виде выглядит следующим образом:

$$Y=1,590 \cdot X_1+10,548 \cdot X_2-6,585 \cdot X_3-15,459 \cdot X_4-0,313 \cdot X_5.$$

Перейдем к уравнению регрессии в натуральном масштабе, для этого надем коэффициенты b<sub>ж</sub>:

$$b_1=a_1 \cdot S_y/S_{x1} = 1,590 \cdot 3,86/2,61=2,606$$

$$b_2=a_2 \cdot S_y/S_{x2} = 10,548 \cdot 3,86/7,15=6,310$$

$$b_3=a_3 \cdot S_y/S_{x3} = -6,585 \cdot 3,86/8,92=-3,159$$

$$b_4=a_4 \cdot S_y/S_{x4} = -15,459 \cdot 3,86/3,40=-18,365$$

$$b_5=a_5 \cdot S_y/S_{x5} = -0,313 \cdot 3,86/0,18=-7,569$$

$$b_0 = y_{icp} - \sum_{i=1}^n b_i x_{icp}$$

$$b_0=71,250-2,606 \cdot 32,5-6,310 \cdot 38,333+3,159 \cdot 37,500+18,365 \cdot 9,330+7,569 \cdot 1,630= 46,868$$

В натуральном масштабе уравнение регрессии имеет вид:

$$\hat{y}= 46,868+2,606x_1+6,310x_2-3,159x_3-18,365x_4-7,569x_5.$$

## 2. Проверка адекватности модели

Проверим адекватность полученного уравнения по критерию Фишера:

$$F = S_y^2 / (f_1) / S_{\text{ост}}^2 (f_2) > F(\alpha, f_1, f_2)$$

Значение  $S_y$  берется из таблицы 2.10 и находим из  $S_y = 18,306$  с числом степеней  $f_1 = n - 1 = 12 - 1 = 11$ . Для определения  $S_{\text{ост}}^2$  с числом степеней свободы  $f_2 = n - 1 - 5 = 6$  вычислим значение  $\hat{y}_i$  по уравнению регрессии в натуральном масштабе и найдем квадраты разностей  $(y_i - \hat{y})^2$  (таблица 2.10).

Используя сумму квадратов этих разностей найдем:

$$S_{\text{ост}}^2 = (\sum (y_i - \hat{y})^2) / (n - 1) = 0,702$$

$$\text{Имеем: } F = S_y^2 / S_{\text{ост}}^2 = 18,306 / 0,702 = 26,078$$

Теоретическое значение критерия Фишера определяем согласно данным [57, с. 109], в зависимости от  $\alpha = 0,01$ ;  $f_1 = 11$ ;  $f_2 = 6$ :

$$F_T(0,01,11,6) = 7,79$$

Так как  $F > F_{1-0,01}$ , то модель обеспечивает необходимое качество аппроксимации при уровне значимости  $\alpha = 0,01$ .

## 3. Определение коэффициента множественной корреляции и оценка его значимости

Найдем коэффициент корреляции:

$$R = \sqrt{a_1 r_{YX_1} + a_k r_{YX_k}} = \\ = \sqrt{1,590 \cdot (-0,247) + 10,548 \cdot 0,496 + 6,585 \cdot 0,547 - 15,459 \cdot 0,496 + 0,313 \cdot 0,608} = 0,982$$

Проверку значимости коэффициента множественной корреляции на основе нуля гипотезы  $H_0: R = 0$  выполняем по соотношению:

$$F_R = [R^2 \cdot (n - 1)] / [(1 - R^2) \cdot (l - 1)] < F(\alpha, f_1, f_2)$$

где  $l$  – число признаков, учитываемых в анализе ( $l = k + 1$ );  $f_1 = l - 1$ ;  $f_2 = n - 1$ .

$$F_R = 0,982^2 \cdot 6 / [(1 - 0,982^2) \cdot 5] = 32,013$$

Теоретическое значение критерия Фишера определим согласно данным [57, с. 109], в зависимости от  $\alpha = 0,01$ ,  $f_1 = 5$ ,  $f_2 = 6$ .

$$F_T(0,01,5,6) = 8,750$$

Так как  $F_R > F_T$ , то коэффициент множественной корреляции значим.

### Выводы

1. Построена экспериментально-статическая модель:

$$\hat{y} = 46,868 + 2,606x_1 + 6,310x_2 - 3,159x_3 - 18,365x_4 - 7,569x_5$$

где  $y$  – степень извлечение марганца из шихты, %;

$x_1$  – содержание марганца в руде, %;

$x_2$  – содержание марганца в восстановителе, %;

$x_3$  – содержание кремния в восстановителе, %;

$x_4$  – содержание алюминия в восстановителе, %;

$x_5$  – показатель основности шлака, %.

2. Модель адекватна объекту с уровнем значимости 0,01.

3. Коэффициент множественной корреляции  $R=0,982$ . Линейность связи значима. Достаточно высокое значение коэффициента корреляции и адекватность модели объекту позволяют использовать модель для прогнозирования значения степени извлечения марганца в зависимости от химического состава марганцевой руды и различных технологических параметров.

## 2.6 Выводы по разделу

Уточнено фазовое строение четырёхкомпонентной системы оксидов М-С-А-S и создана её математическая модель фазовой структуры. Определено, что рассматриваемая система разбивается на 19 элементарных квазисистем, состоящих из инконгруэнтноплавящихся и конгруэнтноплавящихся соединений. Сумма относительных объемов элементарных тетраэдров системы М-С-А-S равна единице (1,000000), что подтверждает верность проведенных расчетов.

Найдены квазиобъемы в системе М-С-А-S, моделирующие составы образующихся шлаков в процессе металлотермического восстановления марганцевых концентратов. Как показывают результаты расчётов, шлаки алюмосиликотермического ферромарганца расположены в тетраэдре  $C_2S-C_2AS-M-M_2S$ , а нормативный состав шлаков силикотермического ферромарганца описывается тетраэдром  $C_2AS-CS-M_2S-C_2S$ . В составе шлаков алюмосиликотермического ферромарганца преобладают глинозёмные соединения, в небольшом количестве вторичные соединения на основе кальция, чем объясняется значительное снижение концентрации  $2CaO \cdot SiO_2$  (от 70-75% в шлаках приведенных заводов до 40-45% в шлаках по разработанной технологии) и появление в фазовом составе шлака фазы  $2CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$  (до 45%) в опытных шлаках.

Проведенным термодинамическим расчетом восстановления марганца при алюмосиликотермии установлено, что восстановительные реакции с участием кремния и алюминия протекают в прямом направлении в изученных температурных интервалах 298,15-2773 К. Согласно результатам исследований, для реакций восстановления марганца кремнием и алюминием расчетным путем установлены значения изменения энергии Гиббса при температурном интервале 298,15-2773 К.

Присутствие алюминия усиливает восстановительную способность кремния в результате связывания образующегося кремнезёма в алюмосиликат, т.к.  $Al_2O_3$  проявляет основное свойство и способствует выводу образующегося продукта из зоны реакции.

Выполнен термодинамический расчет с использованием программного комплекса «Терра», который выявил динамику изменения и образования элементов в газовую, металлическую, шлаковую фазу при выплавке рафинированного ферромарганца с применением в качестве восстановителей кремния, алюминия и кремнеалюминиевых сплавов.

Создана экспериментально-статическая модель, которая позволяет определить степень извлечение марганца в зависимости от химического состава марганцевой руды, восстановителя и основности шлака. Полученная модель характеризуется высокими значениями коэффициента.

### 3 РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА РАФИНИРОВАННОГО ФЕРРОМАРГАНЦА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АМС

#### 3.1 Исследование способности использования высокоосновных марганцевых руд и алюмосиликомарганца для выплавки рафинированного ферромарганца

Рафинированный ферромарганец получают преимущественно силикотермическим методом. Его основа является восстановление оксида марганца кремнием. Сложность в том, что в металле должно содержаться ограниченное количество примесей фосфора, углерода и железа. Поэтому используются марганцевые руды, чистые по содержанию фосфора и железа, или богатый малофосфористый шлак [3, с. 242].

Для выплавки рафинированных марок ферромарганца марганцевые руды должны отвечать следующим требованиям [59]:

- содержание марганца ( $Mn_{общ}$ ) не менее – 46%;
- отношение Mn/Fe не менее – 10%;
- содержание  $SiO_2$  не более – 15%;
- содержание  $P_2O_5$  не более – 0,2%;
- фракция – 0-20 мм.

Что касается Республики Казахстан, основные запасы марганцевых руд сосредоточены на территории Центрального Казахстана и представлены железомарганцевыми и марганцевыми рудами, химические характеристики и требования предъявляемым к рудам приведены в таблицах 3.1 и 3.2 [9 с. 31].

Таблица 3.1 – Химический состав марганцевых руд Центрального Казахстана (усредненный состав)

| Месторождение     | Руда       | Среднесодержание компонентов, % |       |         |       |           |      |          |       |
|-------------------|------------|---------------------------------|-------|---------|-------|-----------|------|----------|-------|
|                   |            | $Mn_{общ}$                      | Fe    | $SiO_2$ | CaO   | $Al_2O_3$ | MgO  | $P_2O_5$ | ППП   |
| Западный Каражал  | -          | 26,76                           | 14,41 | 16,16   | 8,43  | 2,07      | 0,83 | 0,052    | 9,74  |
| Восточный Каражал | -          | 38,67                           | 11,14 | 9,22    | 3,00  | 4,24      | 0,54 | 0,036    | 9,86  |
| Большой Ктай      | -          | 30,80                           | 12,36 | 3,26    | 1,72  | 8,55      | -    | 0,047    | 9,25  |
| Дальний Восток    | -          | 20,35                           | 17,55 | 18,12   | 2,09  | 2,57      | 2,57 | 0,051    | 20,58 |
| Ушкатын III       | Окисленная | 35,95                           | 6,73  | 19,60   | 1,38  | 3,74      | 0,75 | 0,028    | 10,04 |
|                   | Первичная  | 32,02                           | 4,79  | 10,03   | 18,03 | 1,34      | 1,07 | 0,019    | 18,09 |

Из приведенных выше требований предъявляемым к марганцевым рудам для выплавки рафинированных марок ферромарганца видно, что руды Казахстана обладают значительно низким содержанием ( $Mn_{общ}$  20-35%). Ввиду их специфических особенностей руды труднообогатимые, но в то же время низкофосфористые нами сделана попытка найти пути их эффективного

использования в металлургической промышленности без применения сложных схем обогащения.

Таблица 3.2 – Отношение основных компонентов руды

| Месторождение     | Руда       | Mn/SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Mn | Mn/Fe | CaO/SiO <sub>2</sub> | CaO+MgO/SiO <sub>2</sub> |
|-------------------|------------|---------------------|-----------------------------------|-------|----------------------|--------------------------|
| Западный Каражал  | -          | 1,65                | 0,0019                            | 1,85  | 0,52                 | 0,57                     |
| Восточный Каражал | -          | 4,19                | 0,00091                           | 3,47  | 0,32                 | 0,38                     |
| Большой Ктай      | -          | 1,69                | 0,0015                            | 2,49  | 0,57                 | 0,57                     |
| Дальний Восток    | -          | 1,12                | 0,00025                           | 1,17  | 0,12                 | 0,25                     |
| Ушкатын III       | Окисленная | 1,83                | 0,00079                           | 5,34  | 0,07                 | 0,10                     |
|                   | Первичная  | 3,19                | 0,00059                           | 6,68  | 1,69                 | 1,80                     |

Из результатов таблицы 3.2 видно что, марганцевые руды Атасуйской группы (Западный Каражал, Восточный Каражал, Большой Ктай, Дальний Восток) указанным требованиям не отвечает, поскольку отношение марганца к железу в этих рудах колеблется от 1,17 до 3,47, которые не соответствует для выплавки стандартных марок рафинированного ферромарганца. Для выплавки из этих руд марганцевых ферросплавов требуется их предварительная подготовка: получение концентрата и удаление из него железа металлургическим обогащением.

Отношение фосфора к марганцу во всех казахстанских рудах (таблица 3.2) рудах ниже 0,0035, что отвечает требованиям технологических условий на выплавку марганцевых ферросплавов.

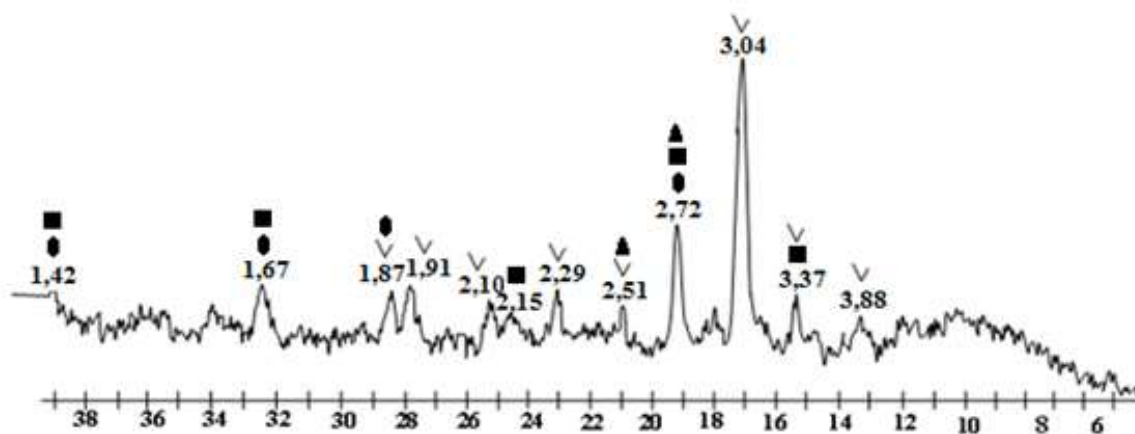
В том числе в этих рудах содержания SiO<sub>2</sub> более 15%, которую имеют кислую породу, вследствие чего при выплавке рафинированного ферромарганца в шихту требует вводить основной флюс, количества который зависит от содержания кремнезёма в руде. С увеличением добавки флюса возрастает выход шлака, что вызывает большие потери марганца. Следовательно, ограничение кремнезёма в марганцевых рудах в определенных пределах имеет важное значение в экономике производства. Либо высококремнистых марганцевых руд целесообразно использовать для выплавки ферросиликомарганца или алюмосиликомарганца, без каких либо обогащения. Подобный подход можно отнести к окисленным ушкатынским рудам, так как содержание SiO<sub>2</sub> в руде составляет ~20% (таблица 3.2).

Первичные марганцевые руды месторождения Ушкатын-III характеризуются повышенной основностью (CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,69). Для выплавки большинство марганцевых ферросплавов, в том числе и для рафинированного ферромарганца в шихту в качестве флюса вводится окись кальция в виде извести [60]. Относительно высокое содержание марганца при одновременном низком содержании фосфора и значительном количестве окиси кальция в

первичном марганцевом руде позволяет рассматривать их как комплексное сырье для производства рафинированного ферромарганца. В том числе использование первичных руд указанного месторождения при выплавке рафинированного ферромарганца должно существенно снизить расход флюсующего материала – извести, а также улучшить технологические показатели плавки.

Для получения объективной картины при восстановлении высокоосновной (первичная) марганцевой руды с кремнием и алюминием АМС нами были исследованы некоторые физико-химические и технологические свойства шихтовых материалов [61].

Изучен фазовый состав первичного марганцевого концентрата месторождения Ушкатын III, который определяли методом рентгенофазового анализа. В результате выяснилось, что основная его фаза представлена кальцитом ( $\text{CaCO}_3$ ), браунитом ( $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$ ) и биксбиитом ( $\text{Mn,Fe}_2\text{O}_3$ ), а также присутствует в небольшом количестве гематитовая фаза ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Рентгенограмма высокоосновной марганцевой руды изображена на рисунке 3.1.



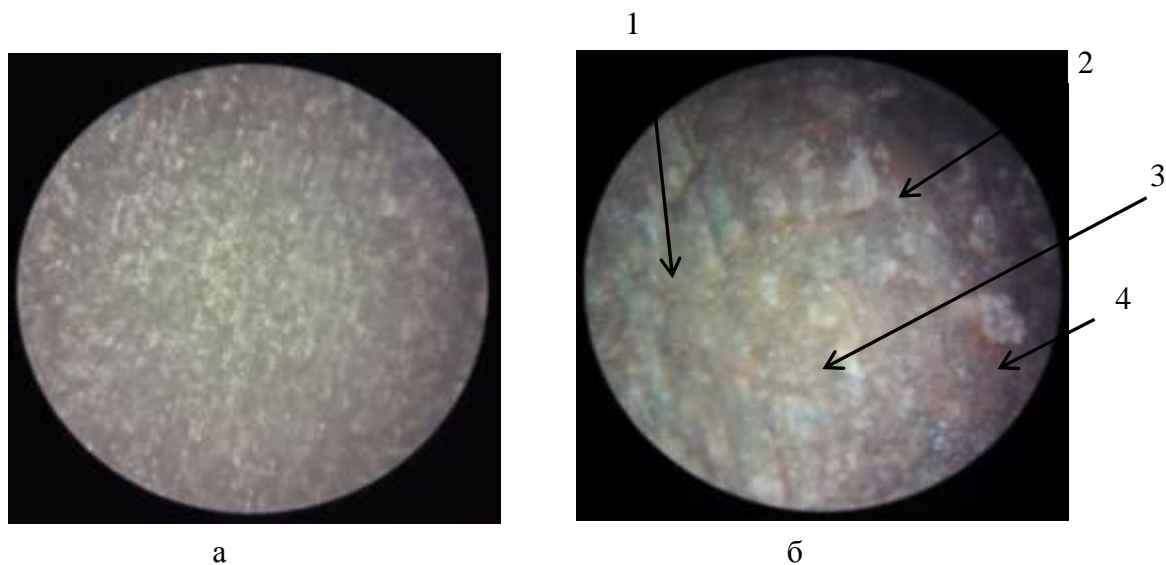
■ - браунит; ● - биксбиит; ▽ - кальцит; ▲ - гематит

Рисунок 3.1 – Рентгенограмма высокоосновной марганцевой руды месторождения Ушкатын III

Что касается АМС, здесь как известно основу сплава составляет кремний, марганец, алюминий и железо. Основное количество кремния находится в структурно-свободном состоянии, а также в фазах с основными компонентами по рентгеноструктурным данным: алюминием, кремнием и железом в соотношениях, соответствующих формулам –  $\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{Si}_4$ ,  $\text{Al}_{2.7}\text{FeSi}_{2.3}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}$ ,  $\text{MnSi}$  и  $\text{FeSi}$  (алюмосилицидам и силицидам марганца и железа [37, с. 151-152]).

В ходе работ были изучены текстурно-структурные особенности минералогического состава рудных и нерудных составляющих. Минералогический петрографический анализ проведен с помощью портативного металлургического микроскопа модели «NYMCS-605».

В результате микроскопического анализа исследуемой марганцевой руды установлено, что проба представлена остроугольными обломками размером 5,0 мм. Обломки неоднородны как по текстуре, так и по структуре. В отдельных обломках наблюдается тонкая ритмическая слоистость, отмечаются участки с сажистой и колломорфной текстурой. В некоторых обломках встречаются желваки (включения), заполненные кальцитом. Цвет обломков неоднороден, от тёмно-коричневого до чёрного. В основном текстура близка к массивной (рисунок 3.2).



а – увеличение x100; б – увеличение x500: 1 – гаусманит; 2 – родохрозит; 3 – браунит; 4 – кальцит

Рисунок 3.2 – Микроструктура участков поверхности шлифов высокоосновной марганцевой руды месторождения Ушкатын III

Для проведения микроскопических исследований из представленных проб были изготовлены полированные шлифы. Микроскопическими исследованиями установлено, что пробы первичных марганцевых руд представляют гаусманитовую руду ( $Mn_3O_4$ ) полосчатого строения благодаря чередованию блестящих тёмных прослоев плотного мелко-кристаллического гаусманита и более светлых нерудных полос, состоящих из карбоната с небольшим количеством хальцедона ( $SiO_2$ ) и местами кристаллическим тефроитом ( $Mn_2SiO_4$ ).

Карбонат представлен преимущественно мелкокристаллическим кальцитом, присутствует родохрозит ( $MnCO_3$ ), в том числе местами с баритами ( $BaCO_3$ ) и небольшими количеством тефроита. В некоторых участках пробы гаусманит пропитана полевошпатовой породой, сильно измененная, серицитизированная, в значительной мере замещенная карбонатом, хальцедоном и рудным минералом. Браунит в шлифе наблюдается в виде мелкокристаллических образований, чаще всего в срастании кальцитом, образуя карбонатную породу [62].



Для детального изучения образца из высокоосновной марганцевой руды проводили исследования на количественный анализ, который осуществлялось с помощью электронного микроскопа фирмы Philips XL-20(ESD) с энергодисперсионным микроанализатором и программным обеспечением для автоматического определения количественного элементов в выявляемых минеральных фазах.

На рисунке 3.3 и 3.4 представлены микроструктура и карты распределения на нем основных элементов, а в таблице 3.3 приведены результаты количественного состава руды.

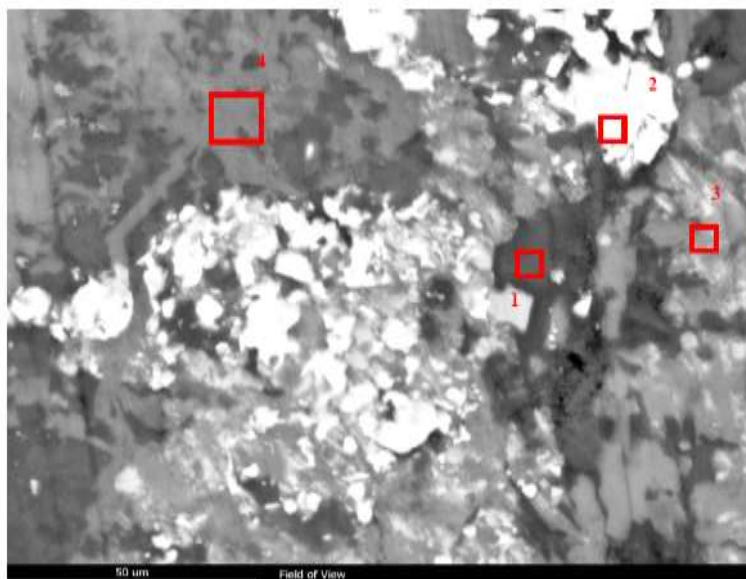


Рисунок 3.3 – Микроструктура образца руды при кратности увеличения x 1000

Таблица 3.3 – Химический состав всех участков обнаруженных в руде

| Участки | Состав        | Содержания элементов/оксидов, % |      |         |           |                                   |                     |           |           |
|---------|---------------|---------------------------------|------|---------|-----------|-----------------------------------|---------------------|-----------|-----------|
|         |               | O                               | C    | Fe/FeO  | Mg/MgO    | Al/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Si/SiO <sub>2</sub> | Ca/CaO    | Mn/MnO    |
| 1       | Массовая доля | 37,2                            | -    | -       | 12,6/19,3 | 11,9/20,7                         | 15,8/31,2           | 0         | 19,1/22,7 |
|         | Атомная масса | 53,5                            | -    | -       | 12,0      | 10,2                              | 12,9                | 0         | 8,0       |
| 2       | Массовая доля | 21,5                            | 1,4  | 45,8/59 | -         | -                                 | 0,5/1,1             | 1,1/1,15  | 29,7/38,4 |
|         | Атомная масса | 46,9                            | 4,0  | 28,6    | -         | -                                 | 0,6                 | 0,9       | 18,8      |
| 3       | Массовая доля | 33,4                            | 2,7  | -       | 1,2/2,0   | 1,4/2,7                           | 18,0/38,8           | 3,0/4,2   | 40,3/52,3 |
|         | Атомная масса | 53,8                            | 5,8  | -       | 1,5       | 1,4                               | 14,7                | 1,9       | 18,9      |
| 4       | Массовая доля | 36,8                            | 8,5  | 2,6/4,5 | -         | -                                 | 1,5/4,4             | 18,0/34,1 | 32,6/57,0 |
|         | Атомная масса | 53,4                            | 16,5 | 1,6     | -         | -                                 | 1,3                 | 8,7       | 13,8      |

В точке анализа 1 (участок 1) в значительном количестве присутствуют марганец, кремний, алюминий и кислород. В участке 2 наблюдается высокое содержание железа и марганца. А в участках 3 и 4 наблюдается явно выраженное присутствие кальция, что в свою очередь показывает возможность последующем сократить количество присаживаемой в печь извести.

Из рисунка 3.4 следует, что имеется определенное соответствие между микроструктурой руды и распределением в нем всех элементов.

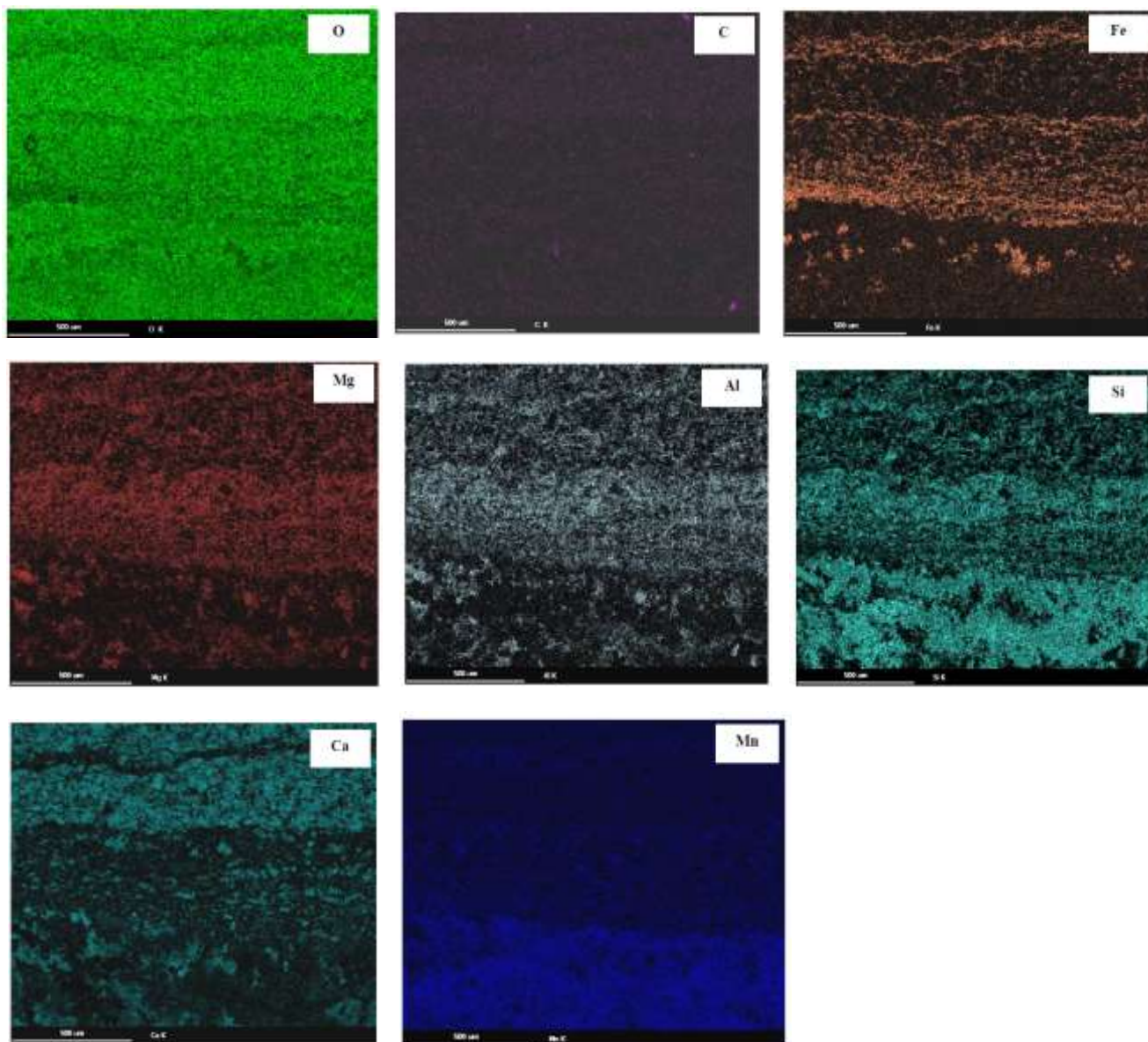


Рисунок 3.4 – Микроструктура образца руды и карты распределения в нем основных химических элементов

### **3.2 Дифференциально-термический анализ фазовых превращений и тепловых эффектов в шихте для выплавки рафинированного ферромарганца при непрерывном нагреве**

В процессе электроплавки шихтовые материалы подвергаются воздействию высоких температур, сопровождающихся рядом физико-

химических превращений, существенно изменяющих их первоначальные свойства. В частности, под влиянием высокой температуры происходит изменение их структуры и характера пористого строения, сопровождающееся разложением органических соединений и удалением летучих веществ. В связи с этим с целью изучения физико-химических свойств и фазовых превращений, протекающих в марганцевом сырье и шихте на его основе, были проведены дериватографические исследования [63].

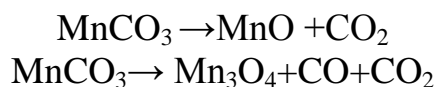
Термографические исследования шихтовых материалов проводилось на дериватографе системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdei Derivatograph Q=1000 в диапазоне температур 25-1000°C с шагом нагрева 10°C/мин. Измерение температуры велось с применением платина-платино-родиевой термопары. Исследования проводили в окислительной атмосфере.

Шихту для термографических исследований подготавливали из марганцевого концентрата месторождения Ушкатын III и различных восстановителей, в качестве которых использовали следующие материалы во фракции 0-0,15 мм:

- ферросиликомарганец;
- алюмосиликомарганец.

По мере повышения температуры в печи дериватографа, пишущее устройство реагирует на термограмме все происходящие в пробе физико-химические изменения в виде кривых линий T, TG, DTG и DTA. В пробе одновременно измеряется температура (T), изменение веса (TG), скорость изменения веса (DTG) и изменения содержания тепла (DTA) исследуемого вещества в зависимости от времени.

Процессы, протекающие в концентрате при нагревании (рисунок 3.5а) сопровождается слабым эндотермическим эффектом при 107-120°C, это объясняется выделением адсорбированной влаги. Начиная с 435-460°C на кривых ДТА обнаруживается эндотермический эффект, вызванный диссоциацией родохрозита с образованием окислов марганца MnO, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

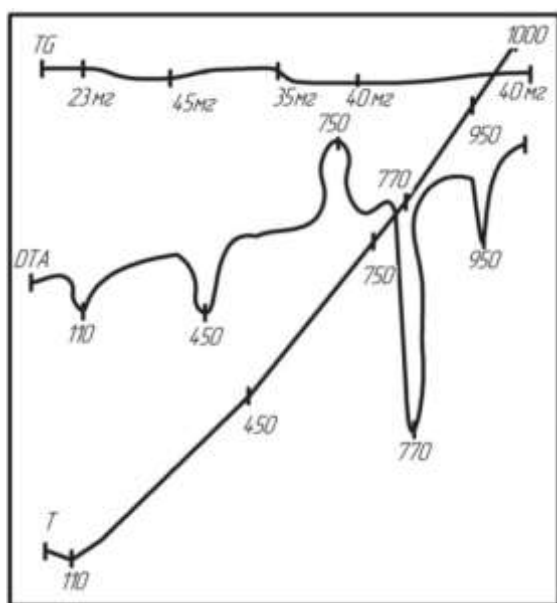


За ним при 730-765°C следует незначительный экзотермический эффект окисления образовавшихся окислов до β-курнакита (β- Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). При 770°C на дифференциальной кривой проявляется ярко выраженный эндотермический эффект, являющийся результатом диссоциации карбоната кальция с образованием CaO.

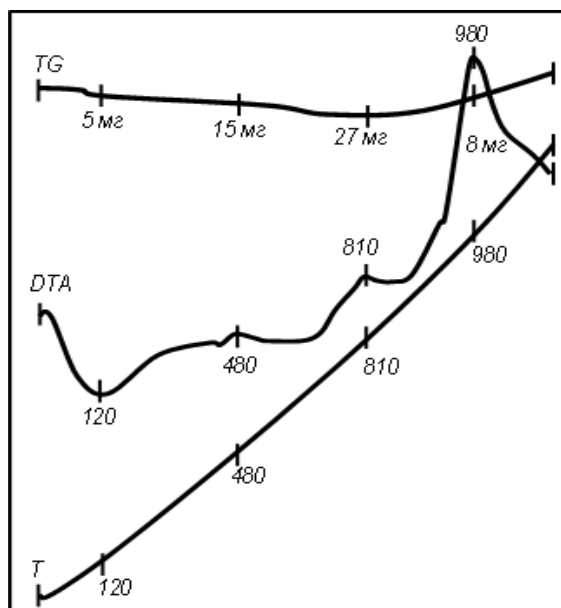
В интервале температур 930-950°C у пробы заметен незначительный эндотермический эффект разложения ранее образовавшегося β - курнакита с образованием β - гаусманита. Дальнейшее повышение температуры до 1000°C приводит к потере веса в количестве 40 мг.

Дериватограмма шихтовой смеси, состоящей из марганцевого концентрата и кремнистого восстановителя приведена на рисунке 3.5б. Участок на кривой

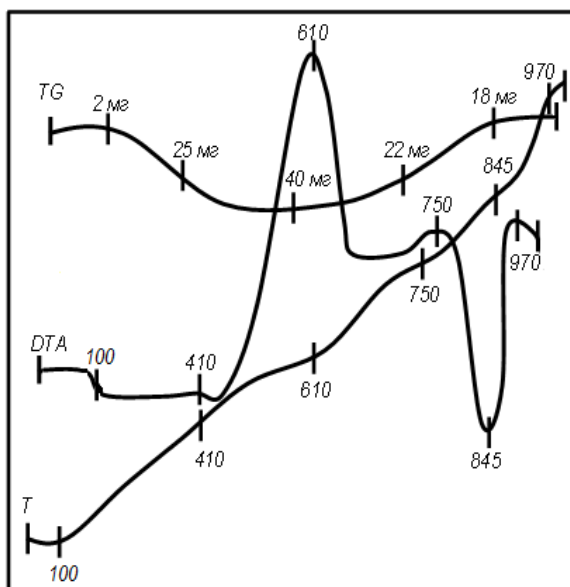
DTA эндотермического эффекта ( $120^{\circ}\text{C}$ ) до температуры слабого экзотермического эффекта  $480^{\circ}\text{C}$  соответствует процессам выделением гигроскопической влаги и с убылью масса на 15 мг. Экзотермический эффект при температуре  $810^{\circ}\text{C}$  сопровождается с резкой убылью веса пробы на 27 мг. Предположительно, появление этих эффектов связано с началом взаимодействия низших оксидов руды и восстановителя, т.к. аналогичная картина не нашла отражения в вышеприведенной дериватограмме. Начиная с температуры  $890^{\circ}\text{C}$  на кривой ДТА заметно, что происходит выделение тепла, сопровождающееся большим экзотермическим пиком при  $980^{\circ}\text{C}$ . Массы пробы снижается на 8 мг.



а



б



в

а - высокоосновная марганцевая руда м/р «Ушкатын»-III; б - марганцевая руда + кремнистый восстановитель; в - марганцевая руда + кремнеалюминиевый восстановитель

Рисунок 3.5 – Дериватограмма шихтовых материалов

Смесь марганцевого концентрата и кремнеалюминиевого (АМС) восстановителя подвергалась нагреву в аналогичных условиях, ее дериватограмма представлена на рисунке 3.5в. Эндотермический максимум при температурах 25-100°C характеризует выделение естественной влаги, сопровождаемым убылью массы пробы на 2 мг.

Начиная с температуры 410°C в пробе наблюдается увеличение скорости убыли веса на 25 мг, что сопровождается слабым экзотермическим эффектом. Как видно из рисунка 3.5б обнаруженный экзотермический эффект наблюдается при температуре 810°C, а в случае исследования процесса нагрева марганцевого концентрата с АМС (рисунок 3.5в) этот эффект виден при температуре 610°C, что свидетельствует о том, что идентичные процессы протекают при более низких значениях температуры. При дальнейшем повышении температуры на дериватограмме отчетливо виден эндотермический эффект. По-видимому, это связано с плавлением интерметаллидной фазы (Si, Al, Mn) при температуре 845°C, (с убылью массы на 18 мг) входящей в состав кремнеалюминиевого восстановителя, после этого происходит резко его окисление свободными оксидами марганца и кальция входящий в состав марганцевого концентрата.

Таким образом, полученные термографические данные могут быть использованы при изучении процессов пирометаллургической переработке марганцевого сырья. Динамика фазовых превращений в концентрате отчетливо продемонстрирована во всех дериватограммах, а взаимодействия концентрата с восстановителями при исследуемых интервалах температур не наблюдается. Данное обстоятельство позволяет нам утверждать, что восстановительные процессы при металлотермии ферромарганца будут протекать при температурах выше 1300-1400°C, что исключает ранее шлакообразование и переход расплава в диффузионный режим.

### **3.3 Исследование термических процессов при восстановлении марганцевого сырья методом неизотермической кинетики**

Использование данных термического анализа для исследования кинетических параметров исследуемого образца имеют давнюю историю. Но эти кинетические данные, какими бы убедительными они не казались, всё-таки остаются эмпирическими. Как правило, некоторые кинетические параметры могут быть оценены на основании термогравиметрических данных только в сочетании с дополнительной информацией, полученной другими методами, такие как для исследования кинетики восстановления используют термогравиметрический метод, осуществляемой в неизотермических условиях. Преимущество определения кинетических параметров неизотермическими методами по сравнению с обычными изотермическими состоят в следующем [64]:

- требует гораздо меньше экспериментальных данных;
- кинетические параметры могут рассчитываться непрерывно для всего интервала температур;

– требует только один образец.

Одним из недостатков неизотермических методов является невозможность установления механизма реакции и определения достоверных значений энергии активации, порядка реакции и частотного фактора. Как доказывают исследователи, процесс первичной термической диссоциации твердых ископаемых можно выразить уравнением мономолекулярной реакции.

Для определения оптимальных технологических процессов производства рафинированного ферромарганца требует знания кинетических параметров процесса взаимодействия марганцевой руды и восстановителя при плавке, в частности, энергии активации.

Основной задачей при определении кинетических параметров является решение системы двух уравнений, связывающих константу скоростей реакций  $k$  с температурой  $T$  и скорость реакции  $V$  со степенью превращения  $\alpha$ :

$$k = A \cdot \exp(-E_{акт} / RT) \quad (3.1)$$

$$V = k f(\alpha) \quad (3.2)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры в небольшом температурном интервале;

$E_{акт}$  – энергия активации процесса;

$R$  – газовая постоянная;

$k$  – константа скорости;

$T$  – температура.

Для случая разложения твердых веществ скорость процесса выражается уравнением:

$$V = k(1-\alpha)^n \quad (3.3)$$

где  $n$  – порядок реакции.

Энергия активация  $E_{акт}$  определяется по тангенсу угла наклона зависимости  $\lg k = f(1/T)$ , полученной логарифмированием уравнения Аррениуса (3.1). Для определения константы скорости реакции  $k$  необходимо провести ряд экспериментов при разных температурах в изотермических условиях при непрерывной регистрации убыли массы [65].

На сегодняшний день существуют новые 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), термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ). Методы термического и термогравиметрического анализа широко применяют при изучении фазовых переходов, реакций диссоциации, восстановления, окисления, дегидратации и т.п., т.е. процессов, связанных с изменением энтальпии и массы вещества. Преимуществом методов неизотермической

кинетики является то, что по одному эксперименту можно определить все кинетические константы:  $E_{акт}$ ,  $A$  и  $n$ . Проявленный интерес вызван тем, что определение характеристик реакций и превращений этими методами, значительно проще, чем классическим гравиметрическим методом, проводимым в изотермических условиях. Однако для надежности кинетического анализа при наличии дополнительной переменной (температуры) требуется повышенная точность измерений и тщательная статистическая обработка данных, так как экспериментальные ошибки могут играть существенную роль [65, с. 604]. В литературе [66] описаны методики, с помощью которых после обработки данных кривых (ТГ или ДТА) можно определять энергии активации процессов.

Большинство перечисленных методов связано с подбором значений  $n$  и требует трудоемких вычислений. Кроме того, при исследовании процессов протекающих с участием химически не чистых веществ, например природных материалов сложного состава (руды, минералы и т.д.), порядок реакции определить не возможно.

Один из простых способов расчета предложил Х.Е. Кисенгер [67], который основывается на нахождении температуры максимума ( $T_{max}$ ) и индекса формы ДТА. Однако не всегда удается установить индекс формы кривой ДТА вследствие отклонения последней от нулевой линии. Предложенный им метод определения  $E_{акт}$  по которому термограммы одного и того же вещества записываются при разных скоростях нагрева и по ним строится график в координатах  $\ln b/T_m^2 - 1/T$ , где  $T_m$  – температура пика в К (рисунок 3.6). Угол наклона прямой пропорционален  $E_{акт}/R$ . Данный метод требует осуществления записи термограммы при нескольких скоростях нагрева.

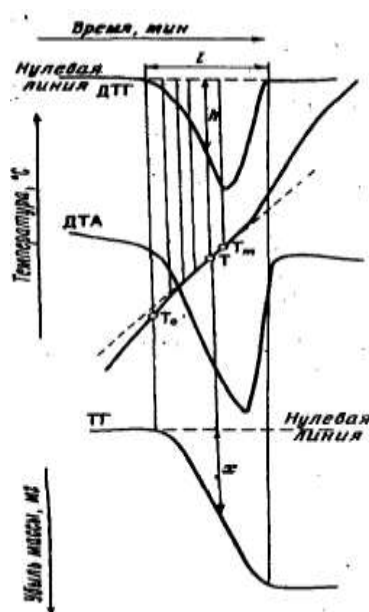


Рисунок 3.6 – Кривые ДТГ, ДТА, ТГ и Т с обозначением характерных величин, необходимых для расчета энергии активации

В работе [68] автор предлагает облегчить решение задачи оценки  $E_{акт}$  используя кривые дифференциальной термогравиметрии (ДТГ), получаемые с помощью дериватографа. Кривая ДТГ отражает зависимость скорости изменения массы при повышении температуры. В связи с этим для каждой температуры можно определить скорость процесса, которая рассчитывается (рисунок 3.6) согласно выражению:

$$V = \frac{h \cdot l \cdot p_0}{\tau_0 \cdot S_0} \quad (3.4)$$

где  $V$  – скорость убыли массы в момент времени, г/сек;

$h$  – отклонение кривой ДТГ от «нулевой» горизонтальной линии, мм;

$l$  – длина нулевой линии, мм;

$p_0$  – навеска образца, мг;

$\tau$  – продолжительность опыта, сек;

$S_0$  – площадь, ограниченная кривой ДТГ и нулевой линией (определяемая планиметрированием), мм.

Таким образом, после установления по дериватограмме значений скоростей процесса и температуры через определенный интервал времени строится график в координатах  $\lg V - 1/T$ . Прямолинейный участок данной зависимости характеризуется уравнением:  $V = B \exp(-E_{акт} / RT)$ . По тангенсу угла наклона прямолинейного участка определяется  $E_{акт}$ , а отрезок, отсекаемый продолжением прямой на оси ординат, пропорционален значению  $B$ .

Известны работы [69, 70], в которых изучены кинетические закономерности процессов по тепловому эффекту реакции, который оценивается по площади соответствующего пика ДТА. Точное измерение площади обычно затруднено, так как нисходящая ветвь кривой ДТА не всегда выходит на нулевую линию, вследствие чего необходимо применять специальные приемы ограничения [71]. Различные приемы ограничения площади приводят к расхождениям в результатах, достигающих 20% и, как следствие, снижается точность в определении кажущейся энергии активации.

Эти аргументы явились причиной поиска способа определения кажущейся энергии активации по одной дериватограмме, не включающего в расчеты площадь пика ДТА, индекса формы кривой, порядка реакции. Основное уравнение неизотермической кинетики твердофазных реакций имеет вид:

$$d\alpha / dT = (A/b)[f'(\alpha)]e^{-E/RT}; \quad f'(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (3.5)$$

Уравнение (3.1) получено из формально-кинетического уравнения твердофазной реакции:

$$d\alpha / d\tau = k(1 - \alpha)^n \quad (3.6)$$



температурной зависимости константы скорости, так называемого уравнения Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (3.7)$$

и уравнения изменения температуры при постоянной скорости нагрева  $b$ :

$$T = T_0 + b\tau, \quad dT/d\tau = b \quad (3.8)$$

где  $\alpha$  – степень превращения;

$n$  – порядок реакции;

$E$  – энергия активации;

$A$  – предэкспоненциальный множитель;

$b$  – скорость нагрева.

Известно, что по мере развития реакции в образце термическая кривая все более и более отклоняется от заданного положения  $AC$  (рисунок 3.7). Величина этого отклонения  $\Delta t$  ( $ab$ ,  $cd$  и т.д. на рисунке 3.7), как показывает теория [72], в первом приближении подчиняется формуле (3.9):

$$\Delta t \approx \Delta S \frac{d\alpha}{d\tau} \quad (3.9)$$

где  $\Delta S$  – площадь, заключенная под кривой ДТА при его отклонении от базовой линии и возвращении к ней (площадь  $ABC$  на рисунке 3.7). Действительно, на начальном участке превращения вещества, отклонение кривой ДТА от заданного направления  $\Delta t$  при  $dT/d\tau = b$  определяется только скоростью реакции.

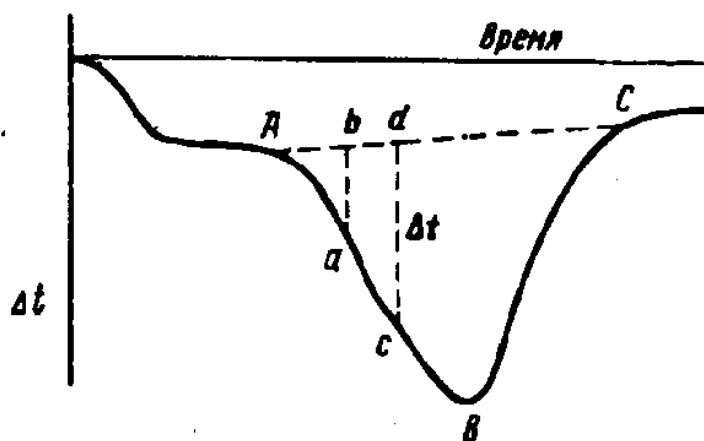


Рисунок 3.7 – Термический эффект и его характеристики

Если прологарифмировать выражение (3.9) с учетом уравнения (3.5), то можно получить следующее выражение:

$$\ln \Delta t = C + n \ln(1 - \alpha) - \frac{E_{акт}}{RT} \quad (3.10)$$

где  $C = \Delta S \cdot A/b$  – коэффициент, объединяющий все постоянные члены уравнений (3.5) и (3.9). Для малых значений  $\alpha$  величиной  $n \ln(1 - \alpha)$  можно пренебречь и уравнение (3.9) принимает вид:

$$\ln \Delta t = C - E_{акт} / RT \quad (3.11)$$

Используя уравнение (3.11), связывающее величину отклонения дифференциальной записи от нулевого положения с кажущейся энергией активации, можно рассчитать величину  $E_{акт}$  по тангенсу угла наклона прямой зависимости отклонения от базисной линии кривой ДТА в координатах  $\lg \Delta t - 1/T$ .

В основу этого метода положено предположение, что в условиях нагрева с постоянной скоростью, значения степени поглощения тепла системой в области от фиксируемого начала и максимального развития процесса, пропорциональны константе скорости превращения для каждого значения температуры в изотермических условиях. Действительно, как подчеркивают авторы [73], при анализе тепловых эффектов в экзотермических реакциях необходимо учитывать то, что точка максимума кривой ДТА совпадает с моментом завершения реакции, поэтому в практических расчетах необходимо брать не более 50 процентов пика.

Таким образом, в данном разделе использовался метод для расчета кинетических параметров экзо- и эндотермических реакций, т.е. осуществляется определение  $E_{акт}$  при термических процессах передела марганцевой руды, а также при взаимодействии ее с различными восстановителями в процессе металлотермии.

Как было отмечено [67, р. 1702], энергия активации процесса определяется по тангенсу угла наклона зависимости  $\lg k = f(1/T)$ . Задача определения константы скорости значительно упростится, если построить график зависимости отклонения кривой ДТА от базисной линии в координатах  $\lg \Delta t = f(1/T)$ , где  $\Delta t$  измеряется непосредственно по кривым ДТА в единицах длины (в мм или в градусах, рисунок 3.8).

На основании определения значений температур и величины отклонения кривой ДТА от заданного направления, согласно рисунка 3.8 (таблица 3.4-3.6) построены зависимости в координатах  $\lg \Delta t - 1/T$  для каждого термического эффекта и по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg \Delta t - 1/T$  рассчитаны величины  $E_{акт}$  процессов, соответствующих пикам на дериватограммах.

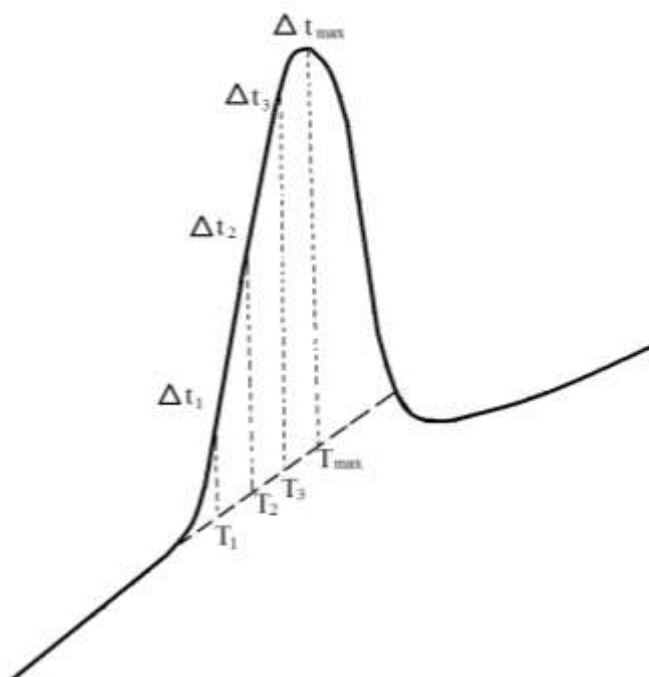


Рисунок 3.8 – Схема определения значений температур и величины отклонения кривой ДТА от заданного направления

Примечание – Составлено по источнику [70, с. 2884]

Таблица 3.4 – Значения  $\Delta t$ ,  $T$ ,  $\lg \Delta t$ ,  $1/T$  для расчета кажущейся энергии активации по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg \Delta t - 1/T$  для марганцевой руды

| № пика | Температура, °C | № | $\Delta t$ , мм | $t$ , °C | $T$ , К | $\lg \Delta t$ | $1/T$   |
|--------|-----------------|---|-----------------|----------|---------|----------------|---------|
| 1      | 2               | 3 | 4               | 5        | 6       | 7              | 8       |
| 1      | 110             | 0 | 0               | 25       | 298     | -              | -       |
|        |                 | 1 | 20              | 50       | 323     | 1,3010         | 0,0031  |
|        |                 | 2 | 42              | 70       | 343     | 1,6232         | 0,0029  |
|        |                 | 3 | 64              | 90       | 363     | 1,8062         | 0,0028  |
|        |                 | 4 | 78              | 110      | 383     | 1,8921         | 0,0026  |
| 2      | 450             | 0 | 0               | 330      | 603     | -              | -       |
|        |                 | 1 | 16              | 350      | 623     | 1,2041         | 0,0016  |
|        |                 | 2 | 29              | 370      | 643     | 1,4624         | 0,0016  |
|        |                 | 3 | 45              | 390      | 663     | 1,6532         | 0,0015  |
|        |                 | 4 | 62              | 408      | 681     | 1,7924         | 0,0015  |
|        |                 | 5 | 66              | 426      | 699     | 1,8195         | 0,0014  |
|        |                 | 6 | 68              | 443      | 716     | 1,8325         | 0,0014  |
| 3      | 770             | 0 | 0               | 712      | 985     | -              | -       |
|        |                 | 1 | 20              | 720      | 993     | 1,3010         | 0,00101 |
|        |                 | 2 | 38              | 726      | 999     | 1,5798         | 0,00100 |
|        |                 | 3 | 54              | 738      | 1011    | 1,7324         | 0,00099 |
|        |                 | 4 | 73              | 746      | 1019    | 1,8633         | 0,00098 |
|        |                 | 5 | 89              | 754      | 1027    | 1,9494         | 0,00097 |

Продолжение таблицы 3.4

| 1 | 2   | 3 | 4   | 5   | 6    | 7      | 8       |
|---|-----|---|-----|-----|------|--------|---------|
| 3 | 770 | 6 | 95  | 763 | 1036 | 1,9777 | 0,00097 |
|   |     | 7 | 112 | 770 | 1043 | 2,0492 | 0,00096 |
| 4 | 950 | 0 | 0   | 830 | 1103 | -      | -       |
|   |     | 1 | 17  | 850 | 1123 | 1,2304 | 0,00089 |
|   |     | 2 | 28  | 870 | 1143 | 1,4472 | 0,00087 |
|   |     | 3 | 48  | 890 | 1163 | 1,6812 | 0,00086 |
|   |     | 4 | 60  | 935 | 1208 | 1,7782 | 0,00083 |
|   |     | 5 | 67  | 942 | 1215 | 1,8261 | 0,00082 |
|   |     | 6 | 72  | 950 | 1223 | 1,8573 | 0,00082 |

Таблица 3.5 – Значения  $\Delta t$ ,  $T$ ,  $\lg \Delta t$ ,  $1/T$  для расчета кажущейся энергии активации по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg \Delta t - 1/T$  для смеси марганцевой руды и ферросиликомарганца

| № пика | Температура, °С | № | $\Delta t$ , мм | $t$ , °С | $T$ , К | $\lg \Delta t$ | $1/T$   |
|--------|-----------------|---|-----------------|----------|---------|----------------|---------|
| 1      | 120             | 0 | 0               | 25       | 298     | -              | -       |
|        |                 | 1 | 17              | 36       | 309     | 1,2304         | 0,00324 |
|        |                 | 2 | 26              | 45       | 318     | 1,4150         | 0,00314 |
|        |                 | 3 | 35              | 58       | 331     | 1,5441         | 0,00302 |
|        |                 | 4 | 57              | 76       | 349     | 1,7559         | 0,00287 |
|        |                 | 5 | 64              | 94       | 367     | 1,8062         | 0,00272 |
|        |                 | 6 | 79              | 120      | 393     | 1,8976         | 0,00254 |
| 2      | 480             | 0 | 0               | 430      | 703     | -              | -       |
|        |                 | 1 | 6               | 450      | 723     | 0,7782         | 0,0014  |
|        |                 | 2 | 10              | 460      | 733     | 1,0000         | 0,0014  |
|        |                 | 3 | 16              | 470      | 743     | 1,2041         | 0,0013  |
|        |                 | 4 | 22              | 480      | 753     | 1,3424         | 0,0013  |
| 3      | 810             | 0 | 0               | 770      | 1043    | -              | -       |
|        |                 | 1 | 7               | 775      | 1048    | 0,8451         | 0,0010  |
|        |                 | 2 | 12              | 780      | 1053    | 1,0792         | 0,0009  |
|        |                 | 3 | 20              | 787      | 1060    | 1,3010         | 0,0009  |
|        |                 | 4 | 28              | 798      | 1071    | 1,4472         | 0,0009  |
|        |                 | 5 | 36              | 810      | 1083    | 1,5563         | 0,0009  |
| 4      | 980             | 0 | 0               | 900      | 1173    | -              | -       |
|        |                 | 1 | 13              | 910      | 1183    | 1,1139         | 0,00085 |
|        |                 | 2 | 43              | 930      | 1203    | 1,6335         | 0,00083 |
|        |                 | 3 | 76              | 948      | 1221    | 1,8808         | 0,00082 |
|        |                 | 4 | 95              | 957      | 1230    | 1,9777         | 0,00081 |
|        |                 | 5 | 113             | 968      | 1241    | 2,0531         | 0,00081 |
|        |                 | 6 | 126             | 980      | 1253    | 2,1004         | 0,00080 |

Таблица 3.6 – Значения  $\Delta t$ ,  $T$ ,  $\lg \Delta t$ ,  $1/T$  для расчета кажущейся энергии активации по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg \Delta t - 1/T$  для смеси марганцевой руды и АМС

| № пика | Температура, °С | № | $\Delta t$ , мм | $t$ , °С | $T$ , К | $\lg \Delta t$ | $1/T$   |
|--------|-----------------|---|-----------------|----------|---------|----------------|---------|
| 1      | 100             | 0 | 0               | 25       | 298     | -              | -       |
|        |                 | 1 | 9               | 41       | 314     | 0,9542         | 0,00320 |
|        |                 | 2 | 13              | 69       | 342     | 1,1139         | 0,00292 |
|        |                 | 3 | 19              | 86       | 359     | 1,2788         | 0,00279 |
|        |                 | 4 | 23              | 95       | 368     | 1,3617         | 0,00272 |
|        |                 | 5 | 28              | 100      | 373     | 1,4472         | 0,00268 |
| 2      | 410             | 0 | 0               | 370      | 643     | -              | -       |
|        |                 | 1 | 5               | 380      | 653     | 0,6990         | 0,00153 |
|        |                 | 2 | 8               | 390      | 663     | 0,9031         | 0,00151 |
|        |                 | 3 | 10              | 400      | 673     | 1,0000         | 0,00149 |
|        |                 | 4 | 12              | 410      | 683     | 1,0792         | 0,00146 |
| 3      | 610             | 0 | 0               | 490      | 763     | -              | -       |
|        |                 | 1 | 12              | 520      | 793     | 1,0792         | 0,00126 |
|        |                 | 2 | 32              | 535      | 808     | 1,5051         | 0,00124 |
|        |                 | 3 | 57              | 550      | 823     | 1,7559         | 0,00122 |
|        |                 | 4 | 73              | 565      | 838     | 1,8633         | 0,00119 |
|        |                 | 5 | 98              | 580      | 853     | 1,9912         | 0,00117 |
|        |                 | 6 | 111             | 590      | 863     | 2,0453         | 0,00116 |
|        |                 | 7 | 123             | 600      | 873     | 2,0899         | 0,00115 |
|        |                 | 8 | 136             | 610      | 883     | 2,1335         | 0,00113 |
| 4      | 750             | 0 | 0               | 700      | 973     | -              | -       |
|        |                 | 1 | 6               | 710      | 983     | 0,7782         | 0,00102 |
|        |                 | 2 | 10              | 720      | 993     | 1,0000         | 0,00101 |
|        |                 | 3 | 15              | 730      | 1003    | 1,1761         | 0,00100 |
|        |                 | 4 | 18              | 740      | 1013    | 1,2553         | 0,00099 |
|        |                 | 5 | 23              | 750      | 1023    | 1,3617         | 0,00098 |
| 5      | 845             | 1 | 14              | 790      | 1063    | 1,1461         | 0,00094 |
|        |                 | 2 | 54              | 808      | 1081    | 1,7324         | 0,00093 |
|        |                 | 3 | 69              | 820      | 1093    | 1,8388         | 0,00091 |
|        |                 | 4 | 81              | 827      | 1100    | 1,9085         | 0,00091 |
|        |                 | 5 | 92              | 836      | 1109    | 1,9638         | 0,00090 |
|        |                 | 6 | 119             | 845      | 1118    | 2,0755         | 0,00089 |

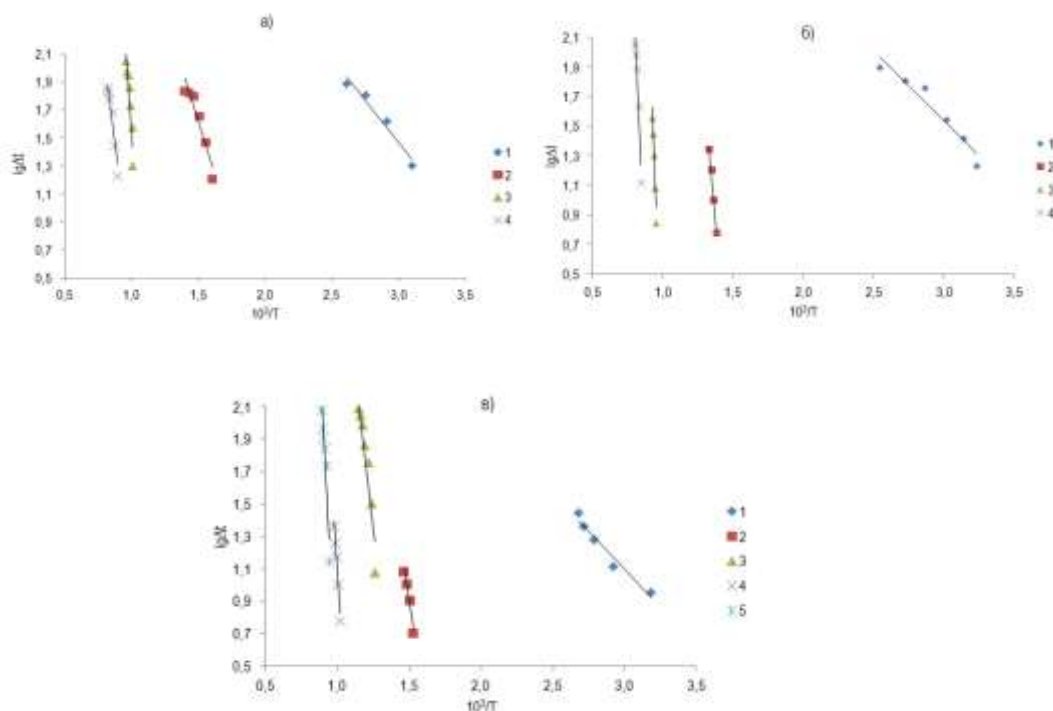
На рисунке 3.9 приведены результаты линеаризации восходящей ветви пика кривой ДТА в координатах  $\lg \Delta t - 1/T$ . На основе построенных графиков рассчитаны величины энергии активации для каждого термического эффекта (таблица 3.7).

Наблюдаемое снижение кажущейся энергии активации каждого пика в отдельности связано с влиянием восстановителя на протекающие процессы. Можно сделать вывод о том, что взаимодействие компонентов рудных составляющих и комплексного восстановителя характеризуются экзотермическими эффектами, которые, в свою очередь, играют наиболее важную роль в протекании восстановительных процессов. Низкие значения

энергии активации каждого пика связано по видимому со снижением энергетического барьера, что ускоряется и полностью восстанавливаются ведущие элементы в сплав.

Таблица 3.7 – Значения кажущейся энергии активации определенной по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg \Delta t - 1/T$

| Материал                | Уравнение                             | Коэфф. коррел. R | $E_{акт}$ , кДж/моль | Температурный интервал, °С |
|-------------------------|---------------------------------------|------------------|----------------------|----------------------------|
| Марганцевая руда        | $\ln \Delta t = -122,422/T + 5,138$   | 0,977            | 2,352                | 25-110                     |
|                         | $\ln \Delta t = -305,861/T + 6,197$   | 0,954            | 5,877                | 330-443                    |
|                         | $\ln \Delta t = -1409,064/T + 15,621$ | 0,956            | 27,077               | 712-770                    |
|                         | $\ln \Delta t = -782,635/T + 8,281$   | 0,959            | 15,039               | 830-950                    |
| Марганцевая руда и ФСМн | $\ln \Delta t = -98,041/T + 4,478$    | 0,972            | 1,884                | 25-120                     |
|                         | $\ln \Delta t = -1033,843/T + 15,093$ | 0,996            | 19,867               | 430-480                    |
|                         | $\ln \Delta t = -2857,227/T + 21,825$ | 0,950            | 54,905               | 770-810                    |
|                         | $\ln \Delta t = -2067,015/T + 18,717$ | 0,960            | 37,720               | 900-980                    |
| Марганцевая руда и АМС  | $\ln \Delta t = -94,503/T + 3,932$    | 0,978            | 1,816                | 25-100                     |
|                         | $\ln \Delta t = -553,543/T + 9,209$   | 0,976            | 10,637               | 370-410                    |
|                         | $\ln \Delta t = -751,905/T + 10,752$  | 0,953            | 14,449               | 490-610                    |
|                         | $\ln \Delta t = -1433,585/T + 15,410$ | 0,981            | 27,548               | 700-750                    |
|                         | $\ln \Delta t = -1870,177/T + 18,877$ | 0,946            | 35,938               | 780-845                    |



а – марганцевая руда; б – смесь марганцевой руды и ФСМн; в – смесь марганцевой руды и АМС

Рисунок 3.9 – Зависимость высоты пика кривой ДТА в полулогарифмических координатах от обратной температуры

Примечание – Цифры под рисунками номера пиков согласно таблице 3.7

Следовательно, можно сделать вывод, что кинетические характеристики алюмосиликомарганца как восстановителя при взаимодействии MnO марганцевой руды с кремнием и алюминием АМС вполне приемлемы при металлотермии ферромарганца.

### **3.4 Лабораторные опыты по выплавке рафинированного ферромарганца с применением специальных комплексных сплавов в индукционной печи**

Для достоверности результатов ДТА и определения принципиальной возможности выплавки рафинированного ферромарганца с использованием высокоосновных марганцевых руд и АМС как восстановителя, были проведены лабораторные тигельные плавки в индукционной печи.

#### *Методика исследования*

Плавки проводили в лабораторной индукционной печи ИУП-25, мощностью 25кВ·А (напряжение на индукторе 380-480В, ток индуктора 200-1800А). В качестве компонентов шихты использовались следующие шихтовые материалы: марганцевая руда месторождения «Ушкатын-III», комплексный сплав – алюмосиликомарганец (АМС) и известь (CaO>90%). Химические составы данных компонентов приведены в таблицах 3.8 и 3.9. Навеска шихтовых материалов составлялась во всех опытах приблизительно на 100грамм, а также фракция рудной части была 0-5 мм.

Таблица 3.8 – Химический состав марганцевой руды, %

| Mn <sub>общ</sub> | Fe <sub>общ</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | ППП   |
|-------------------|-------------------|------------------|-------|-------------------------------|-------|
| 35,47             | 2,14              | 11,82            | 18,79 | 0,019                         | 18,09 |

Таблица 3.9 – Химический состав АМС, %

| Mn    | Fe    | Si    | Al   | C    | P     |
|-------|-------|-------|------|------|-------|
| 48,19 | 10,56 | 30,39 | 8,92 | 0,41 | 0,082 |

Перед плавкой, смесь шихтовых материалов были загружены в алундовый тигель диаметром 75 мм и высотой 500 мм, затем тигель со шихтой помещалась в индукционную печь и постепенно нагревали с интервалом набора температуры 50-80°С/мин. Температура эксперимента измерялось с помощью цифрового ИК-термометр пистолета. При температуре 900-950°С шло газовыделение из-за частичного окисления Si и Al АМС кислородом воздуха, далее при температуре 1350°С появлялись первые признаки плавления шихты. А при температурном интервале 1430-1450°С было замечено кипение поверхности шлака, который в последствии имел интенсивный характер с активным массопереносом. После этого расплав выдерживали в печи при температуре 1500-1550°С в течении 2-х часов. По окончании времени выдержки расплав остужали в естественных условиях. Остывший металл хорошо отделялся от шлака, имея при визуальном осмотре характерный для

марганцевых сплавов нитевидную структуру. Химический состав полученного металла и шлака приведен в таблице 3.10, 3.11.

В период плавки варьировали количество восстановителя и флюсующей добавки с целью определения оптимального расходного коэффициента шихтовых материалов, при котором возможно более полное извлечение ведущего элемента в сплав.

Таблица 3.10 – Химический состав металла

| Содержание, % |       |      |      |      |      |
|---------------|-------|------|------|------|------|
| Mn            | Fe    | Si   | C    | S    | P    |
| 78,60         | 10,57 | 3,20 | 0,65 | 0,01 | 0,05 |
| 80,40         | 9,60  | 1,90 | 0,55 | 0,01 | 0,05 |
| 81,00         | 7,26  | 1,97 | 0,42 | 0,01 | 0,06 |
| 80,65         | 8,98  | 2,02 | 0,32 | 0,01 | 0,06 |
| 82,32         | 7,03  | 1,83 | 0,38 | 0,01 | 0,06 |

Таблица 3.11 – Химический состав шлака

| Содержание, % |       |                  |                                |      |       |                               | CaO/SiO <sub>2</sub> |
|---------------|-------|------------------|--------------------------------|------|-------|-------------------------------|----------------------|
| MnO           | CaO   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | S     | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |                      |
| 10,41         | 39,90 | 28,30            | 7,05                           | 1,30 | 0,005 | 0,001                         | 1,40                 |
| 9,15          | 40,95 | 26,50            | 9,55                           | 0,32 | 0,004 | 0,001                         | 1,55                 |
| 9,31          | 42,22 | 27,65            | 6,15                           | 0,55 | 0,005 | 0,001                         | 1,50                 |
| 8,48          | 44,50 | 26,56            | 5,90                           | 0,34 | 0,005 | 0,001                         | 1,67                 |
| 7,65          | 43,65 | 28,49            | 5,23                           | 0,65 | 0,005 | 0,002                         | 1,53                 |

После проведенных экспериментов, было установлено, что чрезмерное увеличение основности (1,8) приводит к потере марганца со шлаком, а также увеличивается количества двухкальциевого силиката, который приводит к рассыпанию шлака после остывания. При средних основностях шлака (1,4-1,6) наблюдается более высокое извлечение марганца в металл. Результаты лабораторных экспериментов показали принципиальную возможность применения АМС в качестве восстановителя при выплавке рафинированного ферромарганца. Как видно из таблицы 3.10, металл почти во всех опытах по химическому составу соответствует стандартным маркам рафинированного ферромарганца [74]. Содержание марганца было более 80%, а содержание углерода составила до 1,0%. При этом содержание оксида марганца в конечных шлаках не превышало 10%. Говоря о структуре шлаковых расплавов, как видно из таблицы 27 концентрация глинозема в них составляет 5-10% и привело к формированию глинезомсодержащих шлаков. Частичная замена оксида кальция алюминием приводит к получению нерассыпающихся шлаков вследствие уменьшения количества двухкальциевого силиката, вместо которого образуются кальциево-алюминиевые силикаты. Для достоверности результатов, были отобраны пробы полученных шлаков и выдержаны в нормальных условиях в течение 30 дней и в итоге показали их стабильность.



### 3.5 Выводы по разделу

Изучены физико-химические свойства высокоосновной марганцевой руды месторождения «Ушкатын III», а также комплексного сплава АМС с целью определения возможности получения из них рафинированного ферромарганца.

Определено, что петрографический состав высокоосновной марганцевой руды месторождения «Ушкатын III» представляют гаусманитовую руду ( $Mn_3O_4$ ) полосчатого строения благодаря чередованию блестящих тёмных прослоев плотного мелко-кристаллического гаусманита и более светлых нерудных полос, состоящих из карбоната с небольшим количеством хальцедона ( $SiO_2$ ) и местами кристаллическим тефроитом ( $Mn_2SiO_4$ ).

Определены численные значения энергии активации процессов протекающих при обработке марганцевой руды, смеси марганцевой руды и ФСМн, смеси марганцевой руды и АМС в окислительной атмосфере методом неизотермической кинетики.

Построены зависимости в координатах  $\lg \Delta t - 1/T$  для каждого термического эффекта и по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg \Delta t - 1/T$  рассчитаны величины энергии активации процессов, соответствующих пикам на дериватограммах.

Анализирование температурных максимумов и уровня энергии активации процессов на кривых ДТА алюмосиликомарганца и смеси марганцевой руды с АМС позволяет сделать вывод, что в печных условиях кремний и алюминий преимущественно будут реагировать с марганцевой рудой, что должно благоприятствовать восстановлению марганца и повышению степени использования кремния и алюминия.

Проведенные лабораторные опыты по применению в качестве восстановителя АМС, показывают принципиальную возможность производства рафинированных сортов ферромарганца в промышленных условиях электрометаллотермическим способом. Исследованиями установлена патентоспособность научно-технических разработок. Их новизна подтверждена патентом на изобретение Республики Казахстан (Приложение А).

Результаты выполненных теоретико-экспериментальных исследований внедрены в учебный процесс КарТУ (Караганда) и используются при подготовке бакалавров и магистров специальности 5В070900 «Металлургия», 6М070900 «Металлургия». Акт о внедрении результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс (Приложение Б).

## 4 ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШЛАКОВ РАФИНИРОВАННОГО ФЕРРОМАРГАНЦА

### 4.1 Вязкость и температура начала кристаллизации шлаков

При электротермии рафинированного ферромарганца на показатель производства из физико-химических свойств шлака решающее значение оказывают вязкость, температура начала кристаллизации и электропроводность. Поскольку при выплавке рафинированного ферромарганца основное количество тепла, затрачивается на восстановительные реакции, где выделяется за счет тока, проходящего через жидкую шлаковую фазу, постольку сопротивление последней в зависимости от состава влияет на полноту восстановления марганца из расплавов. Вязкость шлака при хороших условиях должна способствовать быстрому стечению капель металла в сплав, быстрой взаимной диффузии оксидов и восстановителя, а следовательно, быстрому протеканию процесса, который позволят оптимально распределять градиент температуры в расплаве [27, с. 15].

Сложность исследования физико-химических свойств производственных шлаковых расплавов связано тем, что в них могут присутствовать корольки металла и различные включения поступающей от футеровки ковша. В связи с этим, в данной работе исследованию подвергали синтетические смеси, близкие по составу к промышленным шлаком.

Для целесообразности использования кремнеалюминиевых восстановителей и влияния оксидов алюминия на шлаковый режим были проведены лабораторные опыты по изучению физических свойств шлаков. Было изготовлено 15 проб шлака с варьированием основности в пределах 1,3-1,7 и содержанием  $Al_2O_3$  в пределах 5-15%. Такая динамика варьирования состава позволяла проследить влияние глинозема на вязкость, температуру начал кристаллизации и плавкость шлаков при различных основностях.

Образцы шлаков для исследования приготовили из реактивов марки ч.д.а. путем сплавления смесей в графитовом тигле в печи сопротивления Таммана. Исходные материалы перед сплавлением прокаливали до постоянного веса при температуре  $850^{\circ}C$ . Навеску порошкообразных исходных материалов для каждого шлака предварительно тщательно перемешивали и затем расплавляли в печи. После сплавления полученные шлаки были сданы на химический анализ. Химический состав исследованных шлаков приведен в таблице 3.12.

Вязкость шлаков измеряли электровибрационным вискозиметром в печи сопротивления с угольным нагревателем. Предварительно измельченную навеску шлака (15-20 г) погружали в молибденовый тигель с внутренним и наружным диаметрами 17 мм и 30 мм соответственно, и высотой 60 мм. После расплавления навески шлака ( $1550-1650^{\circ}C$ ), содержимое в тигле перемешивали молибденовым прутком для усреднения состава. В центре тигля, на глубину 10-12 мм от поверхности шлакового расплава с помощью винтового подъемника вводили молибденовый шпиндель диаметром 2 мм и длиной 40 мм, затем производили замеры исходя из гомогенно-жидкого состояния шлакового

расплава при охлаждении со скоростью 3 град/мин до полной кристаллизации. Далее затвердевший шлак снова расплавляли для извлечения шпинделя вискозиметра из шлака.

Таблица 3.12 – Химический состав исследованных шлаков

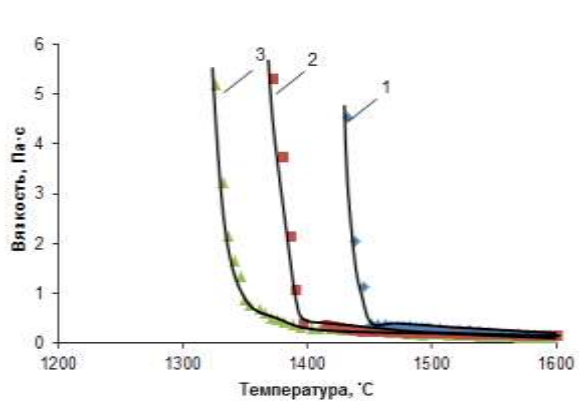
| № шлака | Состав, % |       |                  |                                | CaO/SiO <sub>2</sub> |
|---------|-----------|-------|------------------|--------------------------------|----------------------|
|         | MnO       | CaO   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                      |
| 1       | 13,44     | 40,12 | 30,89            | 5,32                           | 1,30                 |
| 2       | 12,14     | 40,56 | 31,18            | 10,24                          |                      |
| 3       | 10,32     | 41,23 | 31,72            | 15,47                          |                      |
| 4       | 13,74     | 41,65 | 29,75            | 5,75                           | 1,40                 |
| 5       | 14,32     | 42,23 | 60,12            | 10,68                          |                      |
| 6       | 10,56     | 42,76 | 30,63            | 15,47                          |                      |
| 7       | 12,45     | 43,01 | 28,65            | 6,12                           | 1,50                 |
| 8       | 13,87     | 43,52 | 29,01            | 11,25                          |                      |
| 9       | 9,89      | 43,94 | 29,30            | 15,77                          |                      |
| 10      | 10,44     | 44,25 | 27,68            | 7,65                           | 1,60                 |
| 11      | 10,86     | 44,63 | 27,86            | 11,45                          |                      |
| 12      | 10,13     | 44,94 | 28,08            | 16,74                          |                      |
| 13      | 12,45     | 45,12 | 26,54            | 6,53                           | 1,70                 |
| 14      | 11,45     | 45,58 | 26,86            | 12,05                          |                      |
| 15      | 10,23     | 45,94 | 27,02            | 15,44                          |                      |

Замер температуры шлаков осуществляли вольфрам-рениевой термопарой (ВР 5/20), горячий спай которого выполнялся контактной сваркой. Термопара была армирована двухканальной алундовой соломкой, сверху надевался защитный алундовый колпачок. Значение вязкости фиксировалось по значению ЭДС (mV) на цифровом милливольтметре.

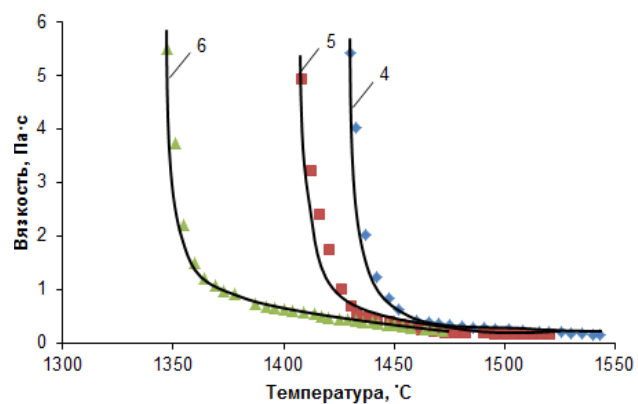
Вискозиметр градуирован по «тяжелой жидкости», приготовленной на основе раствора «Клеричи», имеющей исходную плотность 4,2-4,5 г/см<sup>3</sup>. Для достижения плотности, близкой к шлакам 2,7-3 г/см<sup>3</sup>, в ней растворяли глюкозу при 80°С с получением вязкости до 15 Па·с и более с изменением температуры. Градуировочная зависимость э.д.с. вискозиметра от вязкости жидкости имеет плавный наклон, что позволяет пользоваться вискозиметром для измерения вязкости шлаков в широком диапазоне.

Полученные результаты по изучению температурной зависимости шлаков отражены на рисунке 3.10. В таблице 3.13 приведены результаты расчетов полученных экспериментальных данных.

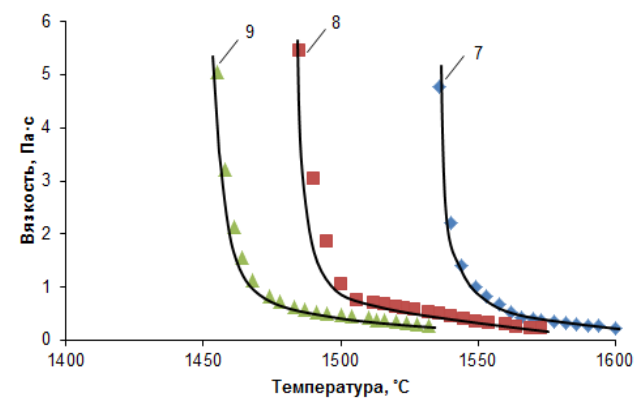
В результате исследований физических свойств шлаков достигнуто, где в расплавленном состоянии выше температур кристаллизации вязкость исследованных шлаков имеет низкую величину. Например, при температуре T=1600°С  $\eta=0,035-0,567$  и  $\eta=0,086-0,511$  при температуре T=1500°С соответственно. Исходя из этого, исследованные шлаки можно отнести к типично «коротким». Из рисунка 3.10 отчетливо видна, что тенденция повышения содержания глинозема приводит к сужению диапазону вязкости.



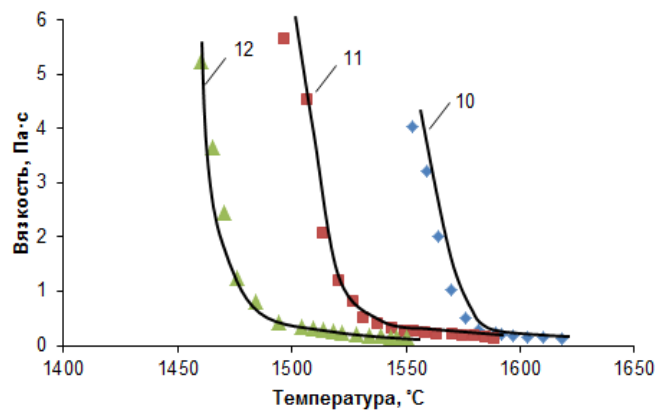
а



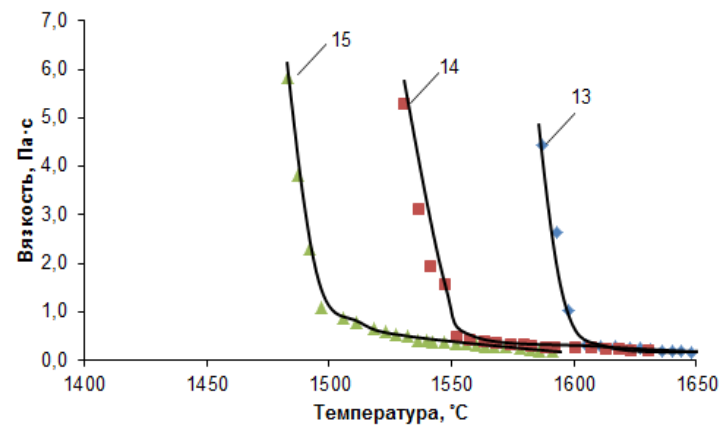
б



в



г



д

Основность шлака: а – 1,3; б – 1,4; в – 1,5; г – 1,6; д – 1,7

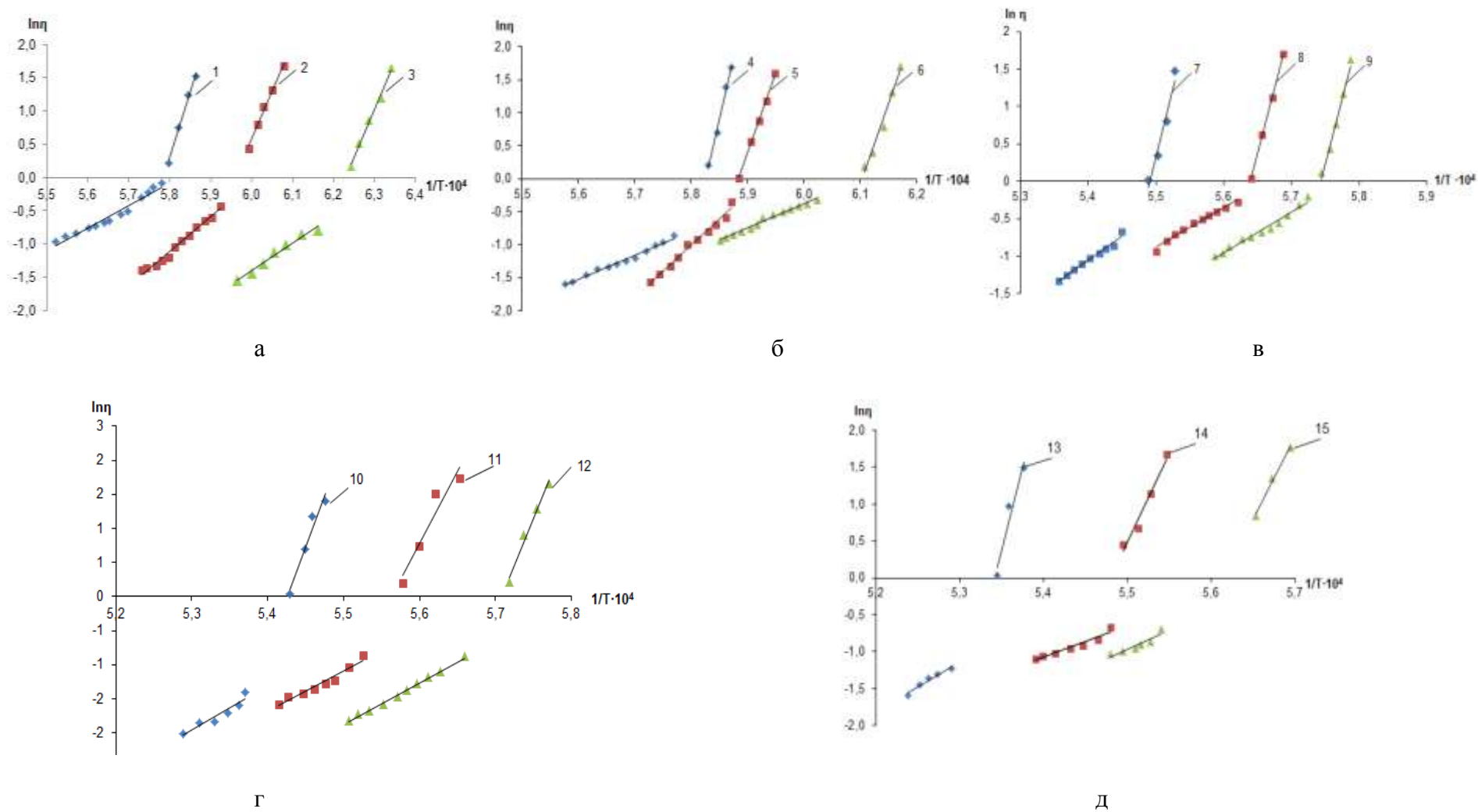
Рисунок 3.10 – Политермы вязкости шлаков

Таблица – 3.13 Значения вязкости ( $\eta$ ), температуры кристаллизации ( $t_{кр.}$ ) и энергии активации ( $E$ ) вязкого течения исследованных шлаков

| CaO<br>SiO <sub>2</sub> | Уравнения прямых верхних<br>( $\ln \eta_a$ ) и нижних ( $\ln \eta_b$ ) ветвей | $t_{кр.}, ^\circ\text{C}$ | $\eta, \text{Па}\cdot\text{с при } t\text{ }^\circ\text{C}$ |       |       |       |       | $E, \text{кДж/моль}$ |
|-------------------------|---|---------------------------|---|-------|-------|-------|-------|----------------------|
|                         |   |                           | 1400  | 1450  | 1500  | 1550  | 1600  |                      |
| 1                       | 2   | 3                         | 4   | 5     | 6     | 7     | 8     | 9                    |
| 1,3                     | $\ln \eta_a = -279,03 + 479340/T$<br>$\ln \eta_b = -10,00 + 15530/T$          | 1451                      | -   | 0,361 | 0,284 | 0,190 | 0,134 | 3985<br>129          |
|                         | $\ln \eta_a = -131,68 + 221690/T$<br>$\ln \eta_b = -25,47 + 41230/T$          | 1426                      | 1,003   | 0,217 | 0,185 | 0,130 | 0,056 | 1843<br>342          |
|                         | $\ln \eta_a = -89,36 + 143470/T$<br>$\ln \eta_b = -26,03 + 41075/T$           | 1344                      | 0,503   | 0,194 | 0,151 | 0,086 | 0,035 | 1192<br>341          |
| 1,4                     | $\ln \eta_a = -217,57 + 373430/T$<br>$\ln \eta_b = -22,02 + 36602/T$          | 1450                      | -   | 0,623 | 0,255 | -     | -     | 3104<br>304          |
|                         | $\ln \eta_a = -144,66 + 245820/T$<br>$\ln \eta_b = -46,37 + 78221/T$          | 1432                      | -   | 0,401 | 0,297 | -     | -     | 2043<br>650          |
|                         | $\ln \eta_a = -148,82 + 243770/T$<br>$\ln \eta_b = -22,09 + 36179/T$          | 1365                      | 0,630   | 0,321 | -     | -     | -     | 2026<br>300          |
| 1,5                     | $\ln \eta_a = -201,12 + 366260/T$<br>$\ln \eta_b = -36,18 + 65057/T$          | 1553                      | -   | -     | -     | 0,137 | 0,093 | 3045<br>540          |
|                         | $\ln \eta_a = -191,59 + 339780/T$<br>$\ln \eta_b = -29,90 + 52760/T$          | 1502                      | -   | -     | 0,974 | 0,122 | -     | 2825<br>438          |
|                         | $\ln \eta_a = -200,46 + 349060/T$<br>$\ln \eta_b = -37,71 + 54920/T$          | 1470                      | -   | -     | 0,474 | -     | -     | 2902<br>456          |
| 1,6                     | $\ln \eta_a = -160,28 + 295410/T$<br>$\ln \eta_b = -35,77 + 63800/T$          | 1587                      | -   | -     | -     | -     | 0,160 | 2456<br>530          |
|                         | $\ln \eta_a = -177,38 + 211010/T$<br>$\ln \eta_b = -34,24 + 60275/T$          | 1540                      | -   | -     | -     | 0,291 | 0,142 | 2682<br>645          |
|                         | $\ln \eta_a = -154,51 + 270730/T$<br>$\ln \eta_b = -35,47 + 61084/T$          | 1488                      | -   | -     | 0,416 | 0,153 | -     | 2250<br>507          |

Продолжение таблицы 3.13

| 1   | 2   | 3    | 4 | 5 | 6     | 7     | 8     | 9            |
|-----|---|------|---|---|-------|-------|-------|--------------|
| 1,7 | $\ln \eta_a = -242,86 + 454640/T$<br>$\ln \eta_b = -86,99 + 163330/T$ | 1596 | - | - | -     | -     | 0,567 | 3780<br>1357 |
|     | $\ln \eta_a = -131,71 + 240380/T$<br>$\ln \eta_b = -24,27 + 42963/T$  | 1565 | - | - | -     | 0,511 | 0,283 | 1998<br>357  |
|     | $\ln \eta_a = -123,73 + 220410/T$<br>$\ln \eta_b = -29,68 + 52220/T$  | 1515 | - | - | 0,894 | 0,362 | -     | 1832<br>434  |



Основность шлака: а – 1,3; б – 1,4; в – 1,5; г – 1,6; д – 1,7

Рисунок 3.11 – Зависимость логарифма вязкости от обратной абсолютной температуры

При отсутствии изменения структуры расплава в гомогенном состоянии, согласно теории вязкого течения Френкеля, точка перелома политерм вязкости, построенных в координатах  $\ln \eta - 1/T$ , характеризует изменение величины энергии активации вязкого течения ( $E$ ) при температуре ликвидус гомогенных и гетерогенных шлаков.

На рисунке 3.11 приведена зависимость логарифма вязкости ( $\ln \eta$ ) от обратной температуры ( $1/T$ ). Как видно, рост отношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  в шлаках влияет на повышение температуры кристаллизации. Температуру кристаллизации находили расчетным путем, совместно решая два уравнения верхних и нижних ветвей из таблицы 3.13. При этом установлено, что с повышением основности наблюдается рост температуры кристаллизации шлаков и значения вязкости, а в большинстве случаев, и кажущейся энергии активации вязкого течения (таблица 3.13).

Результаты эксперимента показывает, что повышение содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  расширяет интервал температуры начала кристаллизации исследуемых шлаков, образуя алюмосиликатных (анортит –  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  или геленит  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) соединений, температура плавления которых составляет  $1550^\circ\text{C}$  и  $1593^\circ\text{C}$  соответственно. При этом для образования высокой жидкотекучести рудно-известкового расплава, следует обеспечить в шлаке отношение  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,5-1,7$  и содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не менее 10%. Далее с ростом отношения  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  более 1,7, увеличится содержание тугоплавкой фазы (ларнит –  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ), имеющего температуру  $2130^\circ\text{C}$ , тем самым ухудшая шлаковый режим процесса плавки рафинированного ферромарганца. С увеличением основности и содержания глинозема происходит перегруппировка атомов алюминия из шестерной координации в анионные комплексы типа  $(\text{Al}_2\text{SiO}_7^{4-})$ , [75].

#### 4.2 Электропроводность шлаков

Всем известно, вязкость шлака оказывает большое влияние на условия разделения и осаждения жидких капель металла, а также тепло-и массообмен между слоем металла и оксидным расплавом. В свою очередь удельная электропроводность во многом зависит от вязкости шлаковой фазы, которая определяет подвижность катионов и анионов как основных переносчиков электрического тока.

Результаты экспериментальных по изучению физических свойств (вязкости и электропроводности), некоторых расплавов системы  $\text{MnO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  приведены в работе [27, с. 124]. На основании анализа данных по методике изложенной выше, были изучены электропроводность синтетических шлаков (см. таблицу 28). Особенность представленных шлаков является в повышенном содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , где поступает из кремнеалюминиевого восстановителя (АМС).

Для измерения удельной электропроводности оксидных расплавов воспользовались методом, приведенным в работе [76]. Были исследованы 9 проб шлаков при разной основности и содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Химический состав



шлаков приведен в таблице 3.12. Исследованию подвергали шлаков с порядковыми номерами 7-15 шл.

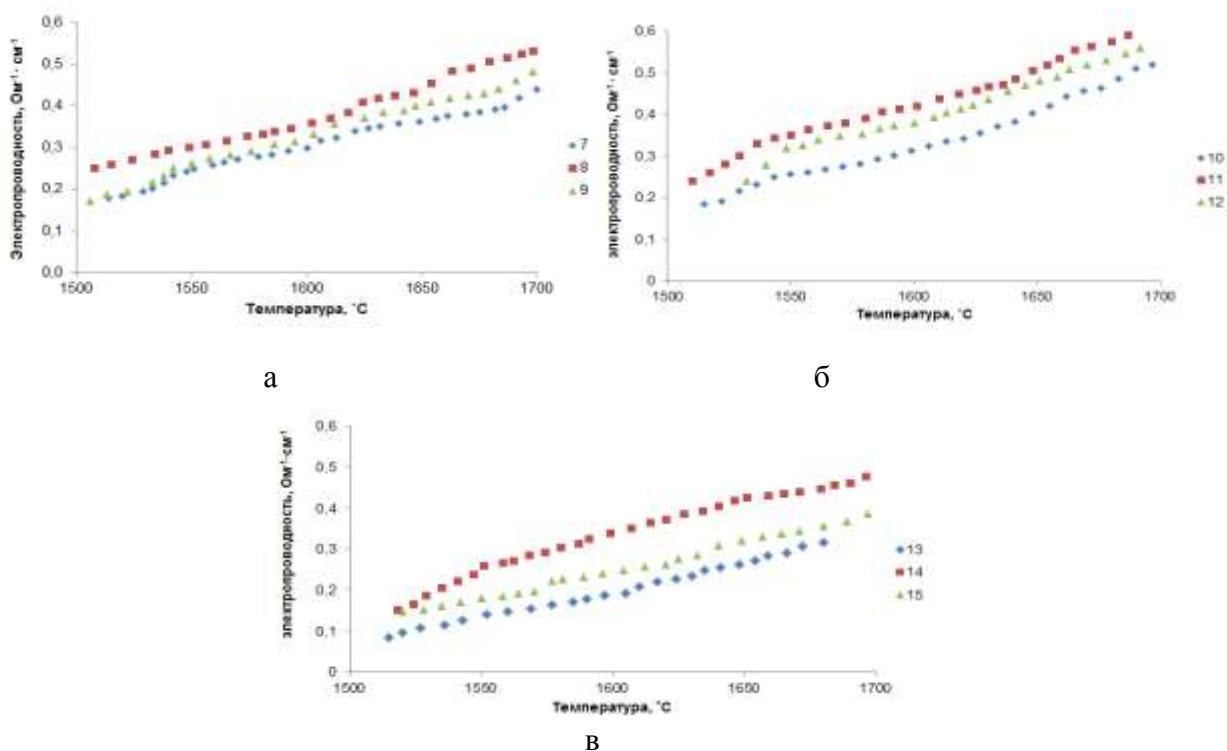
Результаты исследований занесены в таблицу 3.14 и представлены в виде зависимости электропроводности от температуры на рисунке 3.12.

Таблица 3.14 – Электропроводность исследуемых шлаков

| № шлака | CaO/SiO <sub>2</sub> | Значение электропроводности шлаков, $\chi$ Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup> |      |      |      |      |
|---------|----------------------|---|------|------|------|------|
|         |                      | 1500  | 1550 | 1600 | 1650 | 1700 |
| 7       | 1,5                  | 0,16  | 0,24 | 0,30 | 0,36 | 0,44 |
| 8       |                      | 0,25  | 0,30 | 0,35 | 0,43 | 0,53 |
| 9       |                      | 0,18  | 0,27 | 0,33 | 0,40 | 0,48 |
| 10      | 1,6                  | 0,18  | 0,26 | 0,31 | 0,40 | 0,52 |
| 11      |                      | 0,24  | 0,35 | 0,42 | 0,51 | 0,59 |
| 12      |                      | 0,13  | 0,32 | 0,38 | 0,46 | 0,56 |
| 13      | 1,7                  | 0,07  | 0,14 | 0,19 | 0,26 | 0,35 |
| 14      |                      | 0,15  | 0,26 | 0,34 | 0,42 | 0,47 |
| 15      |                      | 0,12  | 0,18 | 0,24 | 0,32 | 0,38 |

Анализ температурной зависимости электропроводности шлаков различной основности позволяет сделать следующие выводы по рассматриваемой системе MnO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Из результатов таблицы 3.14 видно что, шлаки под основностью CaO/SiO<sub>2</sub> =1,6 обладают достаточно высокой электропроводностью по сравнению со шлаками имеющую основность 1,5 и 1,7.



Основность шлака 1,5 (а); 1,6 (б); 1,7 (в)

Рисунок 3.12 – Изотермы электропроводности шлаков

Эти данные обуславливают преимущественно роль катиона кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ) в электрической проводимости шлаков выше рассматриваемой системы как дополнительного носителя тока, что на рисунке 3.12 графически отображается отмеченным выше ходом кривой.

Касательно оксида алюминия, он является амфотерным, в низкоосновных расплавах он вступает в виде катиона  $\text{AlO}_4^+$ , участвуя в переносе электричества, а в высокоосновных шлаках находятся преимущественно в шестерной координации в виде анионных комплексов типа  $(\text{Al}_2\text{SiO}_7^{4-})_9$  [27, с. 144]. При дальнейшем увеличении основности приводит к уменьшению электропроводности при повышенной концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , что свидетельствует об участии последней в образовании анионных комплексов.

Отсюда можно сделать заключение, что при применении кремнеалюминиевых восстановителей за счет обогащения конечных шлаков оксидами алюминия, в результате образующихся кальциевых алюмосиликатов (геленит и анортит) способствует улучшению показателей процесса плавки.

### 4.3 Минералогический состав шлаков

Минералогический состав шлаков производства рафинированных марок ферромарганца изучен [77] рентгенографическим, петрографическим, микрорентгено-спектральными методами. Согласно данным, исследования основным минералом в этом шлаке является  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . В рассыпавшихся и нерассыпавшихся шлаках он в основном представлен соответственно низкотемпературной  $\gamma$ - и высокотемпературной  $\beta$ -модификациями. Помимо двухкальциевого силиката ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), в шлаке обнаружен  $\text{MnO}$ . Из результатов петрографического анализа, что марганец в шлаке находится в виде отдельных, изолированных, плотных зерен манганозита шаровидной формы размером от 1 до 20 мкм. Объем фазы – 5-7% [13, с. 349].

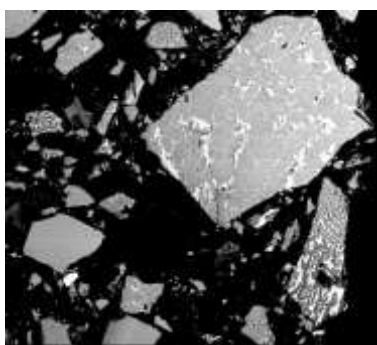
В результате исследований, в шлаке имеются три основные компоненты –  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  которые образуют двухкальциевый силикат, представляющий собой твердый раствор  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$ , существующий в различных модификациях, включая термодинамически неустойчивые.

В виду изменения состава шлака по предлагаемой технологии, (т.е. использования кремнеалюминийсодержащих комплексных сплавов взамен ферросиликомарганца) шлаки лабораторных экспериментов подвергались петрографическому исследованию. Химический состав изученных образцов шлаков приведен в таблице 3.15.

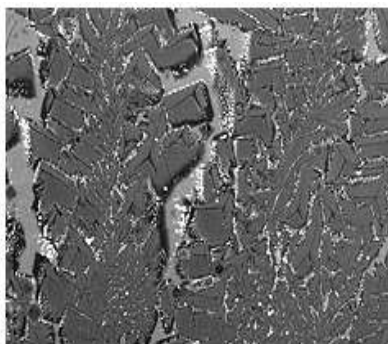
Таблица 3.15 – Химический состав шлаков (нумерация шлаков аналогично таблице 3.11)

| Материал | Содержание, % |                                |       |                  |      |       |                               |
|----------|---------------|--------------------------------|-------|------------------|------|-------|-------------------------------|
|          | MnO           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | SiO <sub>2</sub> | FeO  | S     | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| Шлак №1  | 10,41         | 7,05                           | 39,90 | 28,30            | 1,30 | 0,005 | 0,001                         |
| Шлак №2  | 9,15          | 9,55                           | 40,95 | 26,50            | 0,32 | 0,004 | 0,001                         |
| Шлак №5  | 7,65          | 5,23                           | 43,65 | 28,49            | 0,65 | 0,005 | 0,001                         |

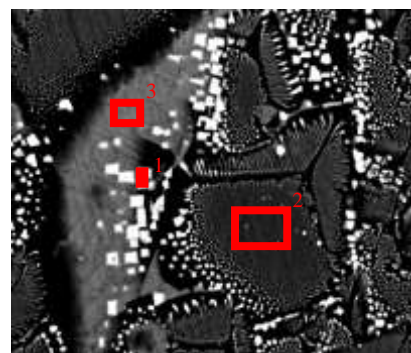
Для исследования микроструктуры выше приведенных шлаков использовали аналогичный микроскоп использовавшейся в главе 3. Микроструктуру шлаков исследованы при увеличении 100, 1000, 2000.



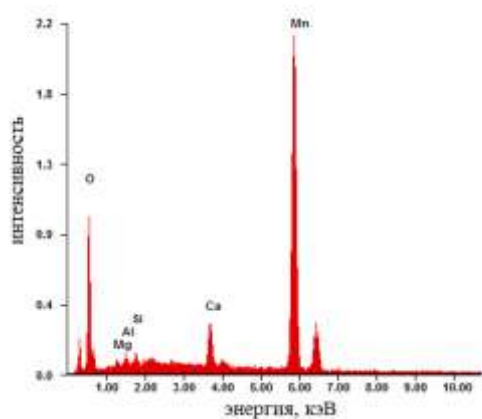
а



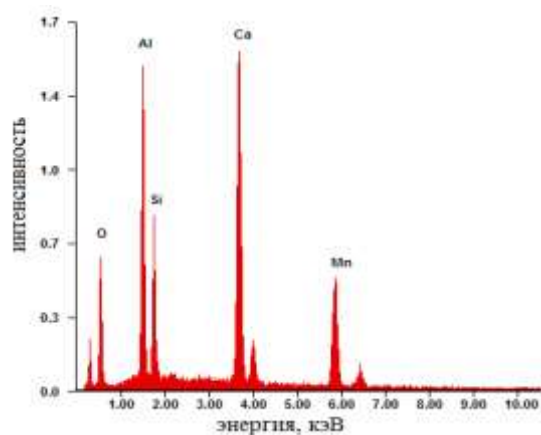
б



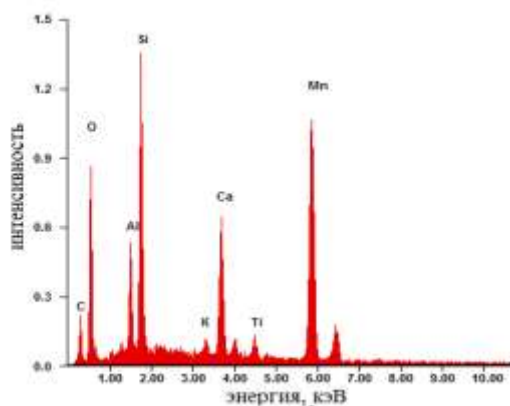
в



г



д



е

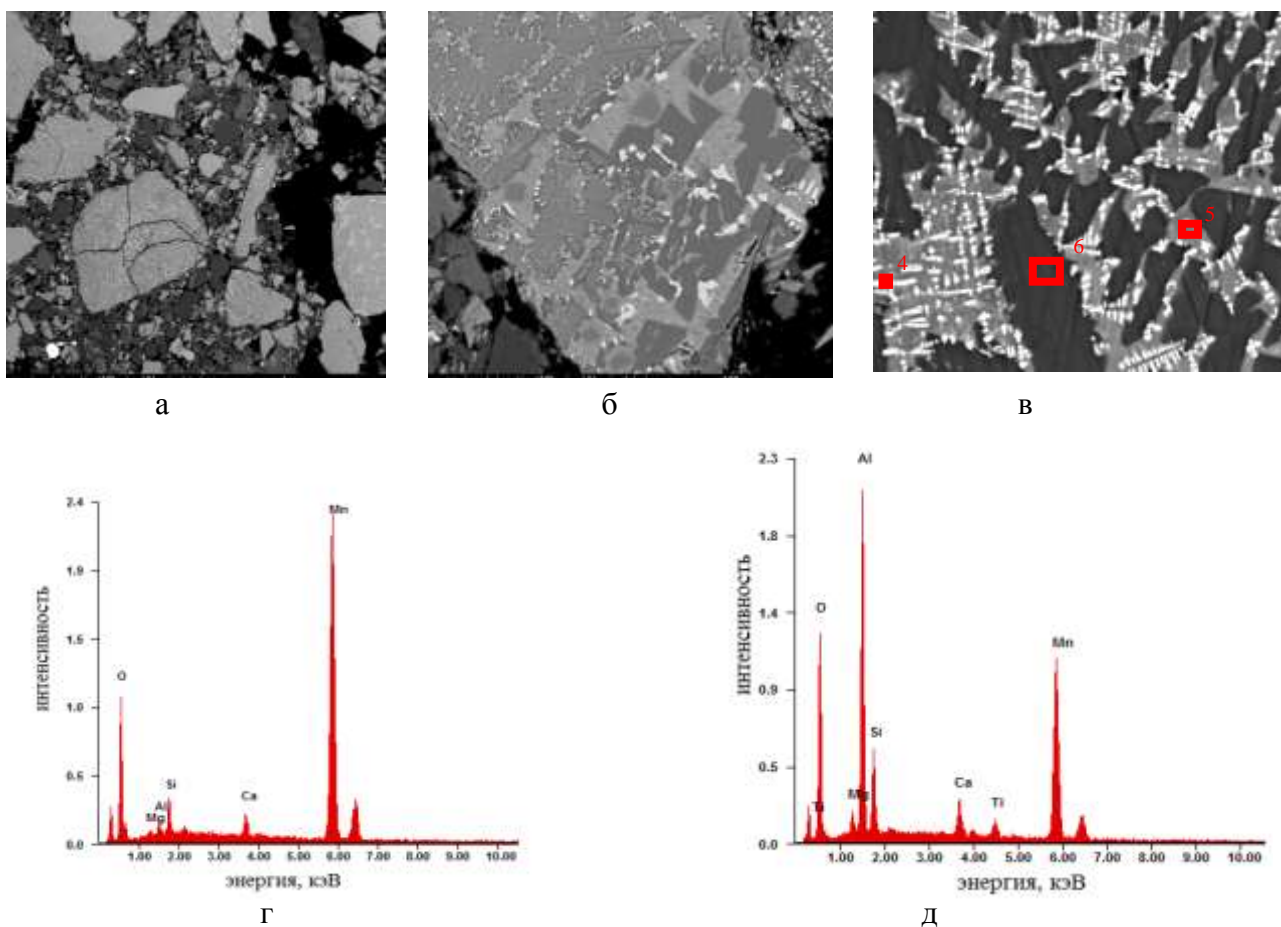
а – x100; б – x1000; в – x2000; г – спектрограмма выделенного участка №1; д – спектрограмма выделенного участка №2; е – спектрограмма выделенного участка №3

Рисунок 3.13 – Микроструктура и спектрограмма шлака пробы №1

На рисунке 3.13 и в таблице 3.16 показана микроструктура и количественный микроанализ шлака пробы №1. На микрофотографии отчетливо видно несколько областей, представляющую в виде матричной фазы (светлая) и эвтектического образования сложного состава. Матричная фаза представляет оксидами марганца, кремния и некоторые количества оксида кальция. В эвтектических образованиях сконцентрированы оксиды алюминия, магния. Спектрограмма выделенного объекта 1 подтверждает, что в матричной фазе присутствует оксиды марганца, кремния и кальция. Спектрограммы объектов 2 и 3 свидетельствует о наличии сложных химических соединений в виде силикатов кальция и алюминия.

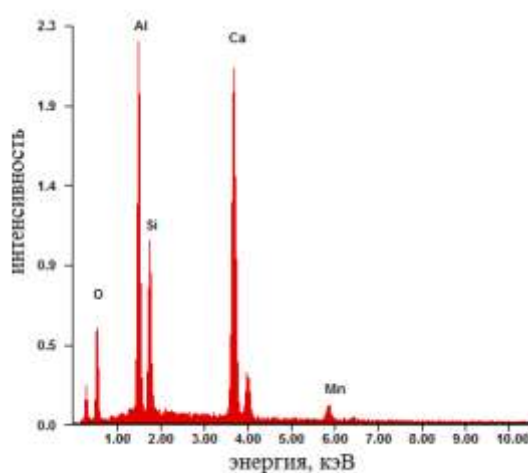
Таблица 3.16 – Химический состав матричной фазы шлака №1

| Участки   | Массовое содержание элементов/оксидов, % |                      |   |                                   |                      |                      |                                  |                                   |     |
|-----------|--|----------------------|---|-----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----|
|           | O <sub>K</sub>                           | Mg <sub>K</sub> /MgO | Al <sub>K</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Si <sub>K</sub> /SiO <sub>2</sub> | Ca <sub>K</sub> /CaO | Mn <sub>K</sub> /MnO | K <sub>K</sub> /K <sub>2</sub> O | Ti <sub>K</sub> /TiO <sub>2</sub> | Σ   |
| Участок 1 | 21,8                                     | 1,0/1,6              | 1,1/2,1   | 0,9/1,8                           | 4,0/5,4              | 71,2/89,0            | -                                | -                                 | 100 |
| Участок 2 | 30,4                                     | -                    | 16,2/27,9                                       | 8,9/17,4                          | 24,7/31,5            | 19,8/23,3            | -                                | -                                 | 100 |
| Участок 3 | C <sub>K</sub>                           |                      |   |                                   |                      |                      |                                  |                                   |     |
|           | 27,1                                     | 17,4                 | 4,2/9,3   | 11,7/29,5                         | 7,2/11,9             | 30,1/45,8            | 0,82/1,2                         | 1,48/2,3                          | 100 |



а – x100; б – x1000; в – x2000; г – спектрограмма выделенного участка №4; д – спектрограмма выделенного участка №5.

Рисунок 3.14 – Микроструктура и спектрограмма шлака пробы №2, лист 1



е

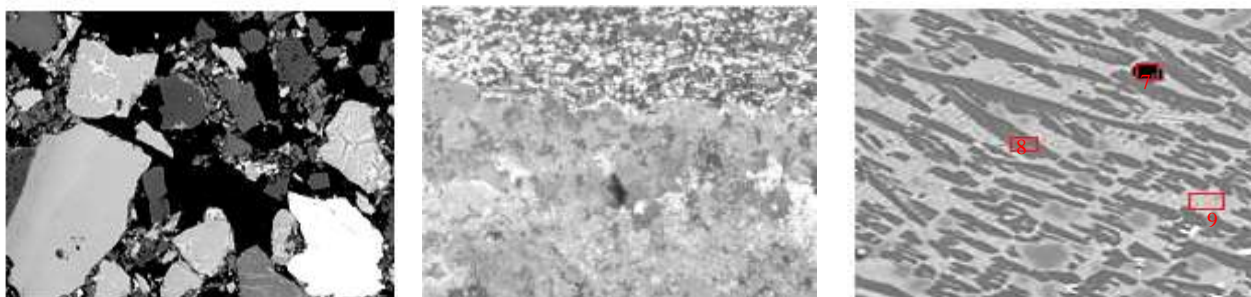
е – спектрограмма выделенного участка №6

Рисунок 3.14, лист 2

Таблица 3.17 – Химический состав матричной фазы шлака №2

| Участки   | Массовое содержание элементов/оксидов, % |                      |   |                                   |                      |                      |                                   |     |
|-----------|--|----------------------|---|-----------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|-----|
|           | O <sub>K</sub>                           | Mg <sub>K</sub> /MgO | Al <sub>K</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Si <sub>K</sub> /SiO <sub>2</sub> | Ca <sub>K</sub> /CaO | Mn <sub>K</sub> /MnO | Ti <sub>K</sub> /TiO <sub>2</sub> | Σ   |
| Участок 4 | 19,9                                     | 0,9/1,4              | 1,6/2,8   | 3,7/7,3                           | 2,2/2,8              | 71,7/85,6            | -                                 | 100 |
| Участок 5 | 30,9                                     | 1,6/2,4              | 21,9/38,0                                       | 6,7/13,2                          | 2,9/3,7              | 33,9/40,1            | 2,1/2,6                           | 100 |
| Участок 6 | 33,1                                     | -                    | 20,5/34,5                                       | 11,9/22,7                         | 31,4/39,2            | 3,1/3,6              | -                                 | 100 |

Микроснимок шлака под №2 представлен на рисунке 3.14. В таблице 3.17 приведены результаты химического анализа выделенных участков шлака №2. Как видно, образец шлака характеризуется наличием дендритных образований (белой фазы), расположенных как в матричной фазе так и в эвтектических соединениях. Анализ данных микроструктур образца и изменение линии спектрограмм позволяет заключить, что в матричной фазе сконцентрирована оксид марганца и небольшое количество оксида кремния. Эвтектические соединения содержат оксиды Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO, т.е. представлена алюминат кальция сложного состава.



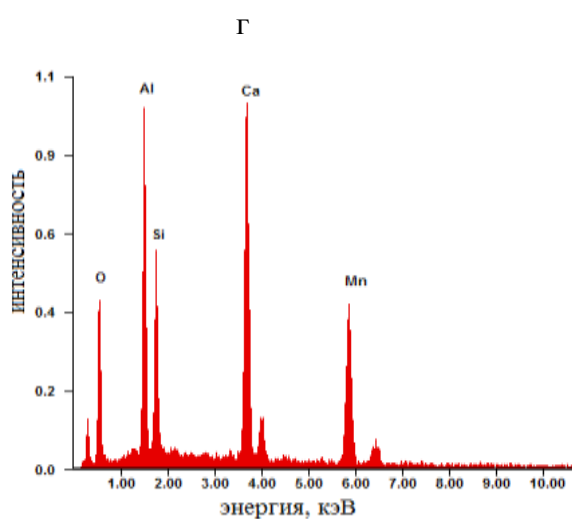
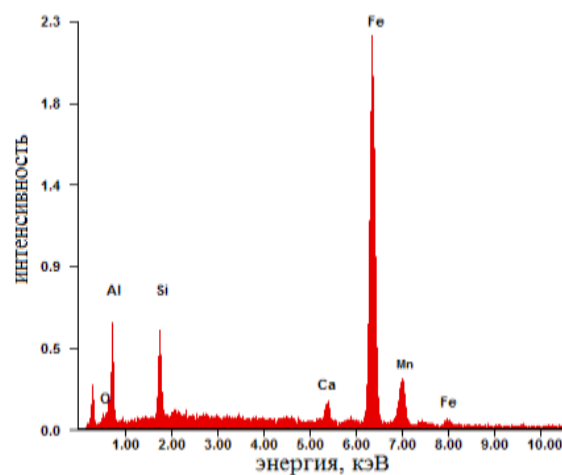
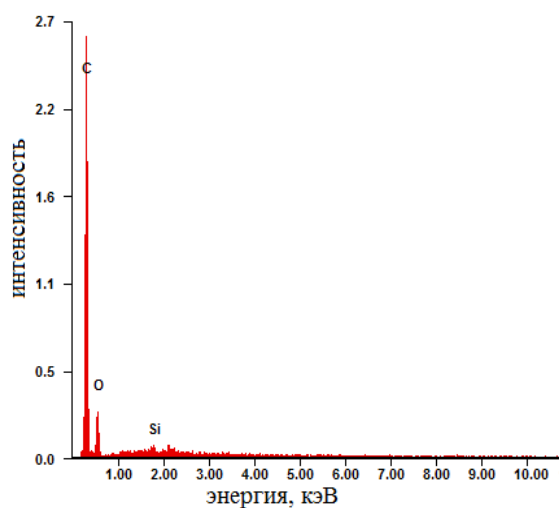
а

б

в

а – x100; б – x1000; в – x2000

Рисунок 3.15 – Микроструктура и спектрограмма шлака пробы №5 лист 1



е

г – спектрограмма выделенного участка №7; д – спектрограмма выделенного участка №8; е – спектрограмма выделенного участка №9

Рисунок 3.15, лист 2

Таблица 3.18 – Химический состав матричной фазы шлака №5

| Участки   | Массовое содержание элементов/оксидов, % |                |   |                                   |                      |                      |                      | Σ     |
|-----------|--|----------------|---|-----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------|
|           | O <sub>K</sub>                           | C <sub>K</sub> | Al <sub>K</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Si <sub>K</sub> /SiO <sub>2</sub> | Ca <sub>K</sub> /CaO | Mn <sub>K</sub> /MnO | Fe <sub>K</sub> /FeO |       |
| Участок 7 | 18,3                                     | 81,4           | -   | 0,3/100                           | -                    | -                    | -                    | 100,0 |
| Участок 8 | 30,8                                     | -              | 14,6/25,3                                       | 10,0/19,7                         | 21,6/27,8            | 23,0/27,3            | -                    | 100,0 |
| Участок 9 | 1,6                                      | -              | 10,1/13,7                                       | 7,2/11,1                          | 2,6/2,6              | 3,5/3,2              | 75,0/69,3            | 100,0 |

На рисунке 3.15 продемонстрирован образец шлака №5. На микрофотографиях образца, полученные при различных увеличениях видно, четко различимые структурные составляющие шлака. Проба представлена тонкодисперсной фазой белого цвета на темном фоне матричной фазы.

Основные оксиды матричной фазой являются FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> и MnO. Включением дисперсной фазы на микроснимке образца соответствует темные участки на карте распределения углерода.

В таблице 3.18 приведены сравнительные химические составы основных элементов, составляющие в шлаке по данным рентгеноструктурного микроанализа.

Обобщая исследования микроструктуры шлаков, можно прийти к выводу, что основными фазами являются алюмосиликаты, кальциалюмосиликаты и в виде отдельной фазы манганозита. Необходимо отметить наличие каплевидных королек металла, которые, по-видимому, из-за его неблагоприятных физических свойств, запутались в шлаке.

#### 4.4 Выводы по разделу

Исследованы физические свойства шлаков (вязкость, температура начало кристаллизации) при значениях основности шлаках 1,3; 1,4; 1,5; 1,6 и 1,7 с различным значением Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шлаке. Результаты эксперимента показывает, что повышение концентрации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шлаке способствует понижению вязкости и температуры начало кристаллизации. Например значения вязкости шлаков №7, 8, 9 при температуре T=1550°C (CaO/SiO<sub>2</sub>=1,5) составила 0,137; 0,122 соответственно. В целом для образования высокой жидкотекучести шлакового расплава, следует обеспечить в шлаке отношение CaO/SiO<sub>2</sub> = 1,5-1,7 и содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не менее 10%.

Вольт-амперным методом изучена электропроводность шлаков системы MnO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Установлено, что значения электропроводности изученных шлаков находятся в пределах  $\chi = 0,07-0,53 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  в интервалах температур 1500-1700°C. Обнаружено, что пробы шлака, имеющие основность шлака CaO/SiO<sub>2</sub>=1,6 обладают высокой электропроводностью, что связано интенсивным участием в переносе электричества катиона Ca<sup>2+</sup> и катиона AlO<sub>4</sub><sup>+</sup>. Необходимо отметить, что уменьшению электропроводности способствует существенная роль глинозема в образовании анионных комплексов типа (Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub><sup>4-</sup>)<sub>9</sub>.

Результаты микроструктурного и спектрального исследований образцов шлаков показывают, что минералогическими составляющими являются алюмосиликаты, кальциалюмосиликаты, манганозит и корольки металла.

## 5 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАЗРАБОТАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ РАФИНИРОВАННОГО ФЕРРОМАРГАНЦА В КРУПНОЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

### 5.1 Крупнолабораторные испытания технологий выплавки рафинированного ферромарганца на руднотермической печи 0,1 МВ·А

Для отработки технологических параметров плавки рафинированного ферромарганца по разработанной технологии, а также для оценки физико-химических свойств шихтовых материалов на техническом базе Химико-металлургического института им. Ж. Абишева были проведены следующие полупромышленные испытания:

1. Выплавка АМС, необходимого в качестве восстановителя для выплавки рафинированного ферромарганца из углистых пород Экибастузского бассейна и высококремнистых марганцевых руд.

2. Получение рафинированного ферромарганца с использованием кремнеалюминиевого восстановителя сплава АМС на руднотермической печи рафинировочного типа.

Основываясь на полученных результатах теоретических и экспериментальных работ [78], нами выполнена апробация разработанной технологии по выплавке комплексного сплава АМС. Испытания проводились в крупнолабораторной однофазной руднотермической печи с трансформатором мощностью 0,2 МВ·А.

Расчет состава шихтовых материалов был проведен исходя из получения сплава состава: Mn 45-50%, Si не менее 25%, Al до 10%, С до 0,5%. Для выплавки сплава АМС использовали углистую породу и высококремнистую марганцевую руду, химические составы которых представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Технический и химический состав материалов, %

| Материал         | A     | V <sup>c</sup> | W <sup>p</sup> | S    | Mn    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>общ</sub> | CaO  | MgO  |
|------------------|-------|----------------|----------------|------|-------|------------------|--------------------------------|-------------------|------|------|
| Углистая порода  | 48,12 | 18,05          | 3,50           | 0,04 | -     | 56,23            | 27,32                          | 5,07              | 2,85 | 1,64 |
| Марганцевая руда | -     | -              | -              | -    | 34,17 | 23,84            | 4,89                           | 6,20              | 2,00 | 0,90 |

Навеска шихтовых материалов в колоше была принята следующей, кг: углистая порода – 10 кг; марганцевая руда – 6,0 кг. При данной навеске процесс работа печи была стабильна, посадка электрода была на среднем уровне, при этом разделка лётки и обработка колошника трудности не вызывало. Выпуск сплава из печи осуществлялось периодически через каждые 2 часа. В дальнейшем при данной навеске шихтовых материалов печь проработала до конца кампании в течении 2 суток, из них 12 часов потрачены на разогрев печи. Было замечено, что сплав АМС склонен к рассыпанию. После выпуска через 15-20 ч слиток начинает разрушаться – вначале он растрескивается, затем превращается в порошок. Такое явление по изменению состояние характерно



для некоторых сплавов с высоким содержанием кремния и других комплексных сплавов [79, 80].

В целом за кампанию получено 150 кг сплава АМС, соответствующего для выплавки рафинированного ферромарганца – 120 кг. Кондиционный сплав АМС, имел следующей химический состав, %: Mn 45-50; Si 28-32; Al 5-9; С 0,3-0,4; Р 0,90-0,15.

Для дальнейшего использования в качестве восстановителя комплексного сплава АМС при выплавке рафинированного ферромарганца нами были проведены экспериментальные исследования в крупнолабораторных условиях [81].

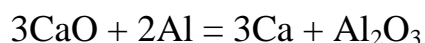
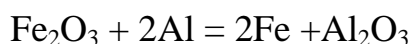
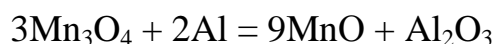
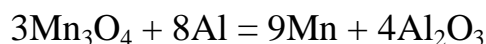
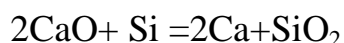
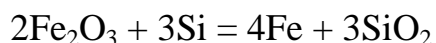
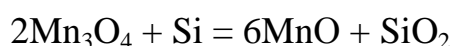
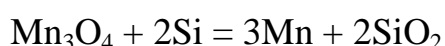
В качестве шихтовых материалов использована марганцевая руда месторождения «Ушкатын III», известь и АМС. Химический состав исходных материалов представлен в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Химический состав шихтовых материалов, %

| Материал            | Mn <sub>общ</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | S     | ППП   |
|---------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|------|-------------------------------|-------|-------|
| Марганцевая руда    | 32,52             | 6,02                           | 10,82            | 1,34                           | 18,79 | 1,07 | 0,019                         | -     | 18,09 |
| Известь             | -                 | 0,62                           | 1,62             | 0,18                           | 89,10 | 1,14 | 0,005                         | 0,006 | 6,84  |
| Металлическая часть | Mn                |                                | Fe               |                                | Si    | Al   | P                             | Ca    | C     |
| АМС                 | 50,23             |                                | 9,59             |                                | 30,00 | 9,18 | 0,03                          | 1,07  | 0,32  |

Состав шихты на получение рафинированного ферромарганца определен, исходя из следующих положений:

1. При расчете шихты основывались на следующих уравнениях химических реакции:



2. В ходе расчета соотношения шихтовых материалов принимали следующие распределения элементов (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Распределение основных элементов для марганцевой руды и /АМС между продуктами

| Элемент                | Mn    | Fe     | Si     | Al     | P  | S  | C   |
|------------------------|-------|--------|--------|--------|----|----|-----|
| Переходит, %: в металл | 40/98 | 90/100 | 0/5    | 0/5    | 60 | 15 | 100 |
| в шлак                 | 50/2  | 10/0   | 100/80 | 100/80 | 30 | 15 | 0   |
| в газ                  | 10/0  | 0      | 0/10   | 0/10   | 10 | 70 | 0   |

3. Согласно предварительным расчетам, содержание марганца в сплаве составляет 80,16 %, что вполне удовлетворяет требованию ГОСТ 4755-91 (глава 1). В таблице 5.4 приведены расчет материального баланса плавки.

Таблица 5.4 – Материальный баланс плавки

| CaO/SiO <sub>2</sub> =1,45 |        |              |        |
|----------------------------|--------|--------------|--------|
| Задано, кг                 |        | Получено, кг |        |
| Марганцевая руда           | 296,26 | Металл       | 111,51 |
| АМС                        | 100,00 | Шлак         | 270,71 |
| Известь                    | 107,07 | Улет         | 114,07 |
|                            |        | Невязка      | 7,04   |
| Итого                      | 503,33 | Итого        | 503,33 |
| CaO/SiO <sub>2</sub> =1,55 |        |              |        |
| Задано, кг                 |        | Получено, кг |        |
| Марганцевая руда           | 296,26 | Металл       | 111,51 |
| АМС                        | 100,00 | Шлак         | 279,76 |
| Известь                    | 116,90 | Улет         | 114,75 |
|                            |        | Невязка      | 7,14   |
| Итого                      | 513,16 | Итого        | 513,16 |
| CaO/SiO <sub>2</sub> =1,65 |        |              |        |
| Задано, кг                 |        | Получено, кг |        |
| Марганцевая руда           | 296,26 | Металл       | 111,51 |
| АМС                        | 100,00 | Шлак         | 288,84 |
| Известь                    | 126,75 | Улет         | 115,42 |
|                            |        | Невязка      | 7,24   |
| Итого                      | 523,01 | Итого        | 523,01 |

Плавку осуществляли в двухэлектродной рафинировочной печи с трансформатором мощностью 0,1 МВ·А с наклоняющейся ванной. Рабочее напряжение трансформатора 49В. Рабочий слой футеровки выполнен из магнезитовыми огнеупорными кирпичами с засыпкой швов магнезитовым порошком. Температура в реакционной зоне обеспечивается за счет разряда дуги в двух графитовых электродах диаметром 100 мм.

Как указывалось выше, расчет шихты выполнен с учетом получения шлаков с различными основностями, т.е. лабораторные испытания проводились

по трем вариантам, отличающимся между собой по значению основности шлака ( $\text{CaO/SiO}_2$ ) 1,45; 1,55 и 1,65.

Разогрев электропечи производили в течение 8 часов с использованием коксовой мелочи в качестве проводника электрического тока. По окончании процесса разогрева, ванну печи полностью очистили от остатков коксовой мелочи, для дальнейшей загрузки основной шихты. Электрический режим периода разогрева: напряжение 49В, нагрузка на электродах 150-170А.

Технологическая часть осуществлялась следующим образом. Для начального набора нагрузки под электроды насыпали небольшое количество АМС. После разогрева печи и набора устойчивой токовой нагрузки, для наработки защитного шлакового гарнисажа были загружены расчетная навеска марганцевой руды и извести. Данную плавку проводили как промывочные и их результаты в обобщении данных опытов не учитывались.

Плавку производили с загрузкой на подину печи определенной навески АМС и сразу же после зажигания дуги загружали рудно-известковую часть колоши. После стабилизации нагрузки, загрузили целую колошу, состоящую из 30 кг марганцевой руды, 10 кг АМС и (в зависимости от основности шлака) 10,7; 11,7; 12,7 кг извести. Расход шихтовых материалов на одну плавку составил одну колошу вышеуказанного состава. Вторая навеска подавалась в печь также постепенно, после образования шлакового слоя в ванне печи. Электрический режим опытного периода: напряжение 49В и сила тока 170-200 А. Продолжительность плавки от начала загрузки одной порции шихты до выпуска металла и шлака составила 1,5-2,0 часа. Перед выпуском продуктов плавки печь отключали, сперва через верхнее леточное отверстие выпускали шлак в чугунные изложницы, установленные каскадом, затем наклонили печь и снизу на уровне подины выпускали металл в отдельные изложницы. На выпусках металл выходил активно, бурно и с искрением, которое свойственно марганцевым ферросплавам, а шлак был текучим. При необходимости, леточную отверстия стальными прутьями производили шуровку. После охлаждения расплава металл и шлак разбирали и взвешивали. Затем отбирали пробы металла и шлака для анализа химического состава. Дополнительно пробы шлака складировались поплавно на открытом воздухе для проверки их стабильности.

В целом, процесс выплавки рафинированного ферромарганца с использованием нового восстановителя характеризовался устойчивой посадкой электродов. Периодически во время плавки наблюдалось колебания токовой нагрузки, это связано с накоплением жидкого металла. После выпуска металла, обработки колошника и загрузки новой порции шихты, токовая нагрузка выравнивалась. Загруженный шихтовый материал равномерно прогревался отходящими реакционными газами, что способствовало благоприятные условия для развития восстановительных процессов. Серьезных отклонений от нормального режима не наблюдалось. Химический состав продуктов плавки (металла и шлака) представлен в таблице 5.5. По химическому составу

полученный металл соответствовал среднеуглеродистому ферромарганцу по требованию ИСО 5446-80 (глава 1).

Таблица 5.5 – Химический состав металла и шлака

| Номер плавков | Состав металла, % |       |       |      |      |       | Состав шлака, % |                                |                  |       |                      |
|---------------|-------------------|-------|-------|------|------|-------|-----------------|--------------------------------|------------------|-------|----------------------|
|               | Mn                | Al    | Fe    | Si   | C    | P     | MnO             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO   | CaO/SiO <sub>2</sub> |
| 1             | 85,12             | 0,089 | 10,42 | 1,66 | 0,42 | 0,082 | 10,34           | 7,56                           | 25,28            | 38,62 | 1,52                 |
| 2             | 84,22             | 0,079 | 10,37 | 0,66 | 0,44 | 0,077 | 11,03           | 7,38                           | 28,09            | 41,54 | 1,47                 |
| 3             | 83,12             | 0,11  | 10,40 | 0,87 | 0,34 | 0,083 | 9,10            | 7,48                           | 26,28            | 37,79 | 1,43                 |
| 4             | 87,36             | 0,019 | 9,77  | 1,39 | 0,47 | 0,074 | 9,25            | 7,56                           | 25,62            | 40,81 | 1,55                 |
| 5             | 87,36             | 0,13  | 9,30  | 1,90 | 0,36 | 0,076 | 10,10           | 7,98                           | 28,11            | 43,54 | 1,55                 |
| 6             | 87,36             | 0,14  | 9,00  | 1,26 | 0,37 | 0,078 | 9,25            | 7,64                           | 27,00            | 41,79 | 1,54                 |
| 7             | 87,34             | 0,084 | 7,85  | 1,72 | 0,37 | 0,076 | 9,25            | 7,82                           | 25,10            | 38,45 | 1,53                 |
| 8             | 84,00             | 0,30  | 7,67  | 1,95 | 0,33 | 0,079 | 10,64           | 7,98                           | 25,18            | 41,55 | 1,65                 |
| 9             | 85,65             | -     | 9,20  | 1,70 | 0,36 | 0,079 | 9,89            | 9,72                           | 27,65            | 44,48 | 1,60                 |
| Среднее       | 85,95             | 0,12  | 9,33  | 1,46 | 0,38 | 0,080 | 9,87            | 7,90                           | 26,92            | 40,90 | 1,52                 |

Общий вид печи и выпуск расплавов показаны на рисунке 5.1.



а

а – общий вид

Рисунок 5.1 – Руднотермическая печь рафинировочного типа с трансформатором мощностью 0,1МВ·А, лист 1



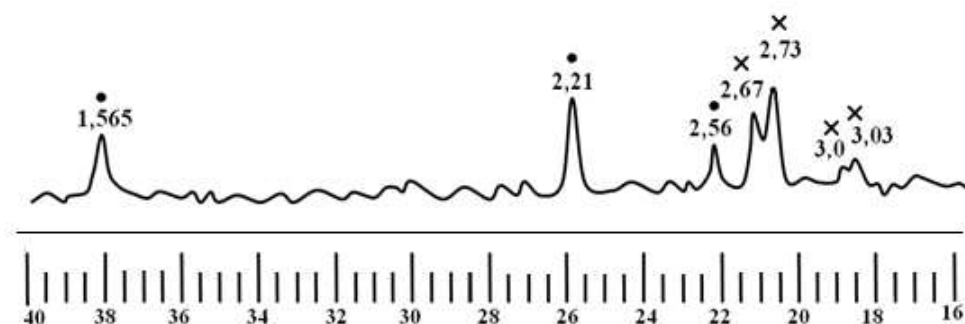
б

б – на выпуске

Рисунок 5.1, лист 2

В итоге, за кампанию проведено 12 плавов, из них зачетными являются 9, т.к. три плавки между каждым вариантом относили к промежуточным, поэтому при обобщении результатов их значениями не пренебрегали. При визуальном осмотре на изломе металл был плотным и без газовых раковин. Шлаки лабораторных опытных плавов получились камневидном состоянии без признаков распада, имел ярко-зеленый цвет. Кратность шлака не превышала 2,5.

Процесс саморассыпания шлаков производства рафинированного ферромарганца связан со специфическими особенностями структуры шлака, в своем составе которого доминирует двухкальциевый силикат-  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (ларнит). Это соединение ввиду своей специфики при охлаждении меняет свою модификацию, что приводит к рассыпанию (глава 1). На рисунке 5.2 представлена рентгенограмма производственного шлака, подверженного силикатному распаду.

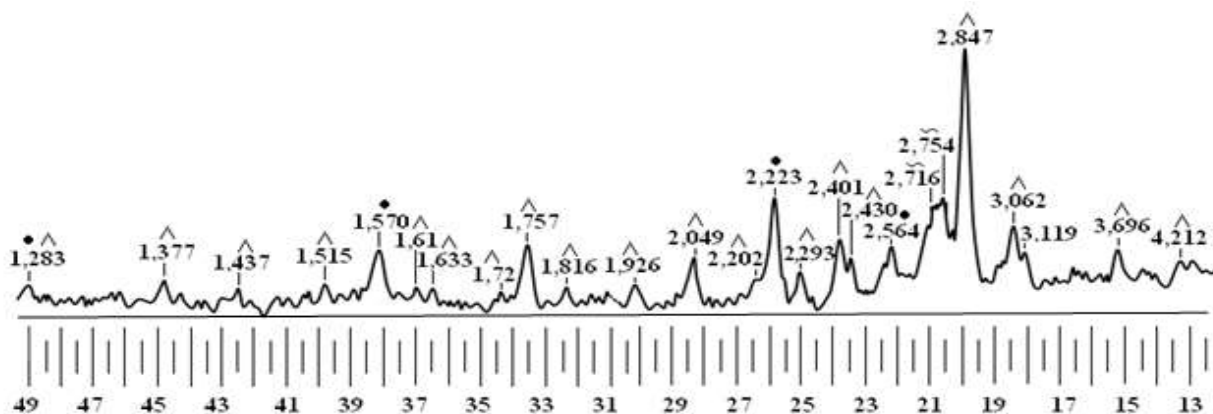


● - манганозит ( $\text{MnO}$ ); x γ - двухкальциевый силикат ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ )

Рисунок 5.2 – Рентгенограмма производственного шлака

Как показывает результаты рентгенограммы, доминирующей фазы является  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (ларнит).

Проведенными рентгенофазовыми исследованиями минералогического состава полученных экспериментальных шлаков на установке ДРОН-2, результаты которых представлены на рисунке 5.3, подтвердили их стабильность [82].



^ - Геленит ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ); ~  $\alpha$ -двухкальциевый силикат ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ); • - манганозит ( $\text{MnO}$ )

Рисунок 5.3 – Рентгенограмма экспериментального шлака

Основной доминирующей минеральной фазы являлся геленит ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), двухкальциевый силикат  $\alpha$  модификации, (двухкальциевый силикат модификации  $\alpha$  представляет собой твердый раствор) общей формулы  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$ , и манганозит ( $\text{MnO}$ ).

Апробация разработанной технологии в крупнолабораторных условиях показала возможность получения рафинированного ферромарганца с использованием кремнеалюминиевого восстановителя. Результаты плавки представлены в таблице 5.6.

Как видно из таблицы 5.6, полученный металл содержал, %: Mn 85-87; C 0,35-0,45 и Si 1,45-1,75. Если рассмотреть средний химический состав шлаков, %: MnO 9,2-10,3;  $\text{SiO}_2$  25,8-28,1;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  7,4-9,2; CaO 38-41%; FeO 0,8-1,2 и основностью  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1,50-1,70$ , то окажется, что при пересчете на нормативные фазовые составы (на основе расчетов главы 2.2), опытные шлаки располагаются в тетраэдре №18 ( $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_2\text{AS}-\text{M}-\text{M}_2\text{S}$ ) с различным содержанием вторичных компонентов и с относительным объемом  $V=0,071925$ . Аналитические выражения вторичных фаз имеют следующий вид:

$$\text{C}_2\text{S} = 1,53610 \cdot \text{C} - 1,68888 \cdot \text{A}$$

$$\text{C}_2\text{AS} = 2,68817 \cdot \text{A}$$

$$\text{M} = 1,00000 \cdot \text{M} + 1,26895 \cdot \text{C} - 2,36700 \cdot \text{S} - 0,00168 \cdot \text{A}$$

$$\text{M}_2\text{S} = -1,80504 \cdot \text{C} + 3,36700 \cdot \text{S} + 0,00239 \cdot \text{A}$$

Нормативно-фазовый состав данного тетраэдра, %:  $\text{C}_2\text{S}=56,42$ ;  $\text{C}_2\text{AS}=28,42$ ;  $\text{M}=9,84$ ;  $\text{M}_2\text{S}=5,55$ .

Таблица 5.6 – Техничко-экономические показатели выплавки рафинированного ферромарганца с применением АМС

| Показатели                         | Серия плавов |       |       |
|------------------------------------|--------------|-------|-------|
|                                    | 1            | 2     | 3     |
| Состав шихты, кг:                  |              |       |       |
| Марганцевая руда                   | 30,00        | 30,00 | 30,00 |
| АМС                                | 10,00        | 10,00 | 10,00 |
| Известь                            | 10,70        | 11,70 | 12,70 |
| Основность (CaO/SiO <sub>2</sub> ) | 1,46         | 1,53  | 1,64  |
| Кратность шлака                    | 2,02         | 2,35  | 2,50  |
| Состав металла, %                  |              |       |       |
| Mn                                 | 84,15        | 87,34 | 85,60 |
| Si                                 | 1,15         | 1,66  | 1,94  |
| Al                                 | 0,11         | 0,14  | 0,28  |
| C                                  | 0,33         | 0,42  | 0,37  |
| P                                  | 0,083        | 0,074 | 0,079 |
| Состав шлака, %                    |              |       |       |
| MnO                                | 11,95        | 9,10  | 9,89  |
| SiO <sub>2</sub>                   | 26,28        | 25,66 | 25,18 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 7,35         | 7,98  | 8,03  |
| CaO                                | 38,48        | 39,25 | 41,35 |

Оптимальный состав шихтовых материалов был следующий:

1. Марганцевая руда – 57-58%.
2. АМС – 19-20%.
3. Известь – 22-23%.

Основность шлака 1,5-1,7.

Таким образом, результаты проведенных исследований по выплавке рафинированного ферромарганца в крупнолабораторных условиях показала о возможности применения высокоосновных марганцевых руд и комплексного сплава АМС в качестве восстановителя с получением стандартных марок ферромарганца и шлаков не подверженных к распаду.

В сравнении с традиционным способом, разработанная технология обладает следующими преимуществами:

- введение АМС в качестве восстановителя позволяет эффективного проведения металлотермического восстановителя (практически полное использование кремния 71,7% и алюминия 91,9% АМС), что повышает степень извлечения марганца из руды на 15, с последующим доведением до 75%;

- уменьшение расхода флюсующей добавки (извести) более чем на 30% и снижение кратности шлака;

- получение нерассыпающегося шлака.

Анализируя результаты крупнолабораторных работ, возникает необходимость определения технико-экономических показателей разработанной технологии и сравнить по традиционной технологии.

## 5.2 Техничко-экономические показатели производства рафинированного ферромарганца по разработанной технологии

Полученные данные дают основание сделать вывод о технологической целесообразности организации производства рафинированного ферромарганца по разработанной технологии в масштабах мини – производства для обеспечения внутреннего рынка с последующей перспективой выхода на мировой рынок.

Себестоимость выплавки рафинированного ферромарганца по разработанной нами технологической схеме можно определить после проведения опытно-промышленных испытаний. Далее, по результатам укрепленно-лабораторных плавов, дали провести ориентировочную оценку себестоимости рафинированного ферромарганца. Выполненный примерный расчет расходных коэффициентов рафинированного ферромарганца по традиционной и новой технологии представлены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Расчет расходных коэффициентов на 1 т рафинированного ферромарганца по традиционной и по новой технологий

| Статья   | Ед. изм. | Традиционная  |          |       | Разработанная |          |       |
|--|----------|---------------|----------|-------|---------------|----------|-------|
|  |          | нормы расхода | цена, \$ | сумма | нормы расхода | цена, \$ | сумма |
| Сырье  |          |               |          |       |               |          |       |
| Марганцевый концентрат (48% Mn)                          | т        | 1,625         | 325      | 528   | -             | -        | -     |
| Марганцевая руда (36-38% Mn <sub>общ</sub> )             | т        | -             | -        | -     | 2,135         | 280      | 598   |
| Силикомарганец MnC 17 (17/65)                            | т        | 1,050         | 1150     | 1207  | -             | -        | -     |
| Алюмосиликомарганец (Mn 50%, Si не менее 25%; Al до 10%) | т        | -             | -        | -     | 0,900         | 1147     | 1032  |
| Известь 90% CaO  | т        | 0,530         | 265      | 140   | 0,506         | 265      | 134   |
| Электроэнергия   | кВт·ч    | 1575          | 0,08     | 126   | 1510          | 0,08     | 121   |
| Электроды графитированные                                | т        | 0,02          | 1500     | 30    | 0,02          | 1500     | 30    |
| Себестоимость сплава:                                    |          |               |          | 2031  | 1915          |          |       |

Вовлечение в металлургический передел при выплавке рафинированного ферромарганца сплава АМС позволяет полностью исключить традиционно используемый силикомарганец марки СМн 17 и СМн 26. При этом приближенная сравнительная экономическая оценка традиционной и разработанной технологий показывает, что себестоимость 1 т рафинированного ферромарганца по новой технологии будет на 116\$ ниже, чем по традиционной.

### 5.3 Выводы по разделу

В условиях Химико-металлургического института им. Ж.Абишева проведены исследования по получению рафинированного ферромарганца в



руднотермической печи рафинировачного типа мощностью РКО-0,1 МВ·А. В результате доказана о возможности выплавки рафинированного ферромарганца из высокоосновных марганцевых руд печным металлотермическим методом с использованием в качестве восстановителя АМС.

Отработаны технологические режимы процесса плавки, определены оптимальные составы смеси шихтовых материалов в зависимости от химического состава и основности шлака в пределах 1,5-1,7.

Достигнуто высокое извлечение марганца из шихты в металл до 75%. Уменьшилось расход флюсующей добавки (извести) до 30% и снижена кратность шлака до 2,5. Согласно результатам расчета фазового состава и рентгенофазового анализа доминирующей фазой в шлаке являлся геленит ( $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ), что способствовало стабилизации конечных шлаков от самораспада.

Выполненная приближенная оценка сравнительной экономической оценки традиционного и разработанного технологий производства рафинированного ферромарганца показала, что себестоимость 1 т сплава по предлагаемой технологии будет на 116 \$ ниже, чем по традиционной технологии.

Высокий технический уровень выполненных работ подтверждается положительными результатами крупнолабораторных испытаний технологии и письмо-поддержкой от компаний АО «ТНК «Казхром». Акт о проведении укрупненно-лабораторных испытаний по выплавке рафинированного ферромарганца с применением в качестве восстановителя АМС и письмо-поддержка (Приложение В, Г).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной диссертационной работе выполненные исследования дают возможность сделать соответствующие **выводы** и рекомендации:

1. Уточнена диаграмма фазового строения четырехкомпонентной системы  $\text{MnO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  и созданы математические модели. Полученные данные по строению систем  $\text{MnO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  позволили детально изучить изменения фазового состава шлаков рафинированного ферромарганца для случая увеличения в них содержания глинозема. Установлен переход составов шлаков при увеличении содержания глинозема из текущей области в тетраэдр  $\text{C}_2\text{S-C}_2\text{AS-M-M}_2\text{S}$ . Как показывают результаты термодинамических расчетов, в составе опытных шлаков уменьшается концентрация  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  (от 70-75% в шлаках ряда приведенных заводов до 40-45% в шлаках по разработанной технологии) за счет замещения глиноземных вторичных соединений. Следовательно, оксид марганца в свободном состоянии выделяется только при тех случаях, когда состав шлака оказывается вышеуказанном тетраэдре.

2. Выполнен термодинамический расчет с использованием программного комплекса «Терра», который выявил динамику изменения и образования элементов в газовую, металлическую и шлаковую фазу.

3. Создана экспериментально-статическая модель, которая позволяет определить степень извлечения марганца в зависимости от химического состава марганцевой руды, восстановителя и основности. Полученная модель характеризуется высокими значениями коэффициента.

4. Исследован петрографический состав высокоосновной марганцевой руды месторождения «Ушкатын-III», который представляют гаусманитовую руду полосчатого строения благодаря чередованию блестящих темных прослоев плотно мелко-кристаллического гаусманита и более светлых нерудных полос, состоящих из карбоната с небольшим количеством хальцедона и местами кристаллическим тефроитом.

5. Определены энергии активации процессов, протекающих при взаимодействии марганцевой руды с ферросиликомарганцем (СМн) и с АМС в окислительной атмосфере методами неизотермической кинетики. Взаимодействия, протекающие при термических процессах с применением комплексного сплава, протекают при более благоприятных условиях с ранним началом процессов восстановления и понижением температуры восстановительных процессов, чем при использовании СМн.

6. Проведены лабораторные опыты по выплавке рафинированного ферромарганца с применением комплексного сплава АМС в индукционной печи. Достигнуто улучшение технологических показателей процесса: степень извлечения марганца увеличилась до 79-85%; снижена кратность шлака до 2,2-1,8. Рекомендуемые значения основности шлака 1,5-1,7. Шлаки лабораторных плавов получены в камневидном состоянии без признаков распада.

Изучены термофизические свойства шлаков: вязкость, температуры начала кристаллизации при значениях основности  $\text{CaO/SiO}_2$ : 1,3; 1,4; 1,5; 1,6 и 1,7 с

различным содержанием глинозёма 5; 10; 15. Шлаки, имеющие и высокую основность, характеризуется повышенной вязкостью и температурой кристаллизации. Результаты эксперимента показывает, что повышение концентрации  $Al_2O_3$  в шлаке способствует понижению вязкости и температуры начала кристаллизации. Например значения вязкости шлаков №7, 8, 9 при температуре  $T=1550^\circ C$  ( $CaO/SiO_2=1,5$ ) составила 0,137; 0,122 соответственно. В целом для образования высокой жидкотекучести шлакового расплава, следует обеспечить в шлаке отношение  $CaO/SiO_2 = 1,5- 1,7$  и содержание  $Al_2O_3$  не менее 10%.

7. Вольт-амперным методом изучена электропроводность шлаков системы  $MnO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ . Установлено, что значения электропроводности изученных шлаков находятся в пределах  $\chi = 0,07-0,53 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  в интервалах температур 1500-1700°C. Обнаружено, что пробы шлака, имеющие основность шлака  $CaO/SiO_2=1,6$  обладают высокой электропроводностью, что связано интенсивным участием в переносе электричества катиона  $Ca^{2+}$  и катиона  $AlO_4^+$ .

8. Результаты микроструктурного и спектрального исследований образцов шлаков показывают, что минералогическими составляющими являются – алюмосиликаты, кальциалюмосиликаты, манганозит и корольки металла.

9. Проведены эксперименты по моделированию процесса выплавки рафинированного ферромарганца в руднотермической печи рафинировочного типа РК0-0,1 МВА из высокоосновных марганцевых руд и АМС. Установлены технологические режимы процесса плавки, т.е. оптимальные составы шихты и основности шлака ( $CaO/SiO_2 = 1,5-1,7$ ). Шихта сходила равномерно без обвалок и выбросов. Наблюдалась стабильность токовой нагрузки.

Оценка полноты решений поставленных задач. В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований решены поставленные задачи – разработана и опробована технология выплавки рафинированного ферромарганца с использованием комплексного кремнеалюминиевого восстановителя – АМС.

Разработка рекомендаций и исходных данных по конкретному использованию результатов. Теоретические результаты имеют существенное значение для практики производства марганцевых ферросплавов и могут быть использованы при разработке новых, а также при совершенствовании существующих способов выплавки рафинированного ферромарганца. Технологические результаты могут быть использованы при выплавке рафинированного ферромарганца для улучшения технико-экономических показателей процесса и более рационального использования марганцевого сырья.

Оценка технико-экономической эффективности внедрения. Вовлечение в металлургический передел при выплавке рафинированного ферромарганца сплава АМС позволяет полностью исключить традиционно используемый СМн. При этом приближенная сравнительная экономическая оценка традиционной и разработанной технологий показывает, что себестоимость 1

рафинированного ферромарганца по новой технологии будет на 116 \$ ниже, чем по традиционной.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области. Работа выполнена на достаточно высоком научном уровне и основывается на теоретических исследованиях в области фазовых равновесий в сложных марганецсодержащих оксидных системах. Проведенный термодинамически-диаграммный анализ изучаемой системы позволил установить вещественную структуру оксидных расплавов через концентрацию первичных компонентов. Использование метода дифференциально-термического анализа позволило получить кинетические данные о процессах, протекающих при нагреве марганцевых руд с разными видами восстановителей. Высокий технический уровень выполненных работ подтверждается положительными результатами крупнолабораторных испытаний технологии и заключением о выдаче патента РК.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Жучков В.И., Сиротин Д.В. Эффективность применения марганцевых руд в металлургической промышленности Урала // Экономика региона. – 2013. – №2. – С. 102-105.
- 2 Гудремон Э. Специальные стали. – М.: Металлургия, 1966. – Т. 1. – 734 с.
- 3 Жучков В.И., Смирнов Л.А., Зайко В.П., Воронов Ю.И. Технология марганцевых ферросплавов: 2 ч. – Екатеринбург: УрО РАН, 2008. – Ч. 2. – 441 с.
- 4 Бигеев А.М., Бигеев В.А. Металлургия стали: учебник для вузов. – Изд. 3-е, перер. и доп. – Магнитогорск: МГТУ, 2000. – 544 с.
- 5 Толымбекова Л.Б. Разработка технологии выплавки ферросиликомарганца из окомкованного высококремнистого марганцевого сырья: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02. – Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН, 2014. – 113 с.
- 6 Жучков В.И., Смирнов Л.А., Зайко В.П., Воронов Ю.И. Технология марганцевых ферросплавов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2007. – Ч. 1. – 414 с.
- 7 Tan Z.T. China Mn Ore Resource Overview. – Changsha; Hunan: National friendship Association of Mn Ore, 2006. – 28 p.
- 8 Гасик М.И., Ганцеровский О.Г., Овчарук А.Н., Рогачев И.П. Ферросплавы Украины. – Днепропетровск: ГНПП «Системные технологии», 2001. – 143 с.
- 9 Букетов Е.А., Габдуллин Т.Г., Такенов Т.Д. Металлургическая переработка марганцевых руд Центрального Казахстана. – Алма-Ата: Наука, 1979. – 184 с.
- 10 Manganese: Geological Survey Minerals Yearbook: advance release / U.S. Geological Survey. – Reston, VA, 2014. – 20 p.
- 11 Overview of the Global Manganese Industry with a special focus on China: Metal Bulletin Conference / International Manganese Institute. – Singapore, 2016. – 27 p.
- 12 Manganese, The Global Picture – A Socio Economic Assessment: report / International Manganese Institute. – London; Norfolk, 2015. – 58 p.
- 13 Гасик М.И. Марганец – М.: Металлургия, 1992. – 608 с.
- 14 Зельдин В.С., Запорожко Б.И., Шлепанов Г.Г. и др. Исследование по усовершенствованию технологии выплавки марганца силикотермическим процессом // Марганец: сб. науч. тр. Грузинского НИИНТИиТЭИ. – Тбилиси, 1973. – №4(37). – С. 54-66.
- 15 Власенко В.Е., Зельдин В.С., Ткаченко В.Ф. Оценка восстановимости марганца из марганцевого шлака силикомарганцем с различным содержанием кремния // Теория и технология металлургических процессов: сб. – Новосибирск: Наука, 1974. – С. 166-171.
- 16 А.С. 462882 СССР. Кл. С 22с 39/32 – Способ получения малоуглеродистого ферромарганца / Т.Г. Габдуллин, С.И. Лаппо, Т.Д. Такенов и др.; опубл. 20.05.75, Бюл. №9. – 2 с.

- 17 Салли А. Марганец / пер. с англ. – М.: Metallurgizdat, 1959. – 296 с.
- 18 А.С. 897882 СССР. Кл. С 22 С33/00 – Способ получения малоуглеродистого ферромарганца / Т.Г. Габдуллин, М.Ж. Толымбеков, С. Байсанов и др.; опубл. 15.01.82, Бюл. №2. – 2 с.
- 19 Щедровикий В.Я., Шушлебин Б.А., Евстратов Ю.А. и др. Условия получения электротермического металлического марганца с пониженным содержанием кремния // Интенсификация электроферросплавных процессов и повышение качества продукции: тез. докл. – Днепропетровск, 1985. – С. 56-57.
- 20 Александров А.А., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И. Доизвлечение марганца из шлака процесса выплавки рафинированных марганцевых ферросплавов // Сталь. – 2013. – №10. – С. 66-70.
- 21 Рысс М.А. Производства ферросплавов. – М.: Metallurgia, 1985. – 346 с.
- 22 Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. – М.: Metallurgia, 1988. – 784 с.
- 23 Садовский Н.Г., Гасик М.И. Об окислении кремния, растворенного в марганце // Известия АН СССР. – 1976. – №6. – С. 54-56.
- 24 Бобкова О.С. Силикотермическое восстановление металлов. – Изд. 2-е, перер. и доп. – М.: Metallurgia, 1991. – 174 с.
- 25 Schurman E. Das Gleichgewicht zwischen Schlake und Metall bei der Erzeugung von Ferromangan mit neidrigen kohlen gehalten // Stahl und Eisen. – 1978. – Bd. 98, №25. – S. 1359-1360.
- 26 Пат. 2 458 994 РФ. Способ легирования чугуна марганцем. Изобретения. Полезные модели / Дашевский В.Я., Александров А.А., Юсфин Ю.С. и др.; опубл. 20.08.12, Бюл. №23. – 5 с.
- 27 Габдуллин Т.Г., Такенов Т.Д., Байсанов С.О., Букетов Е.А. Физико-химические свойства марганцевых шлаков. – Алма-Ата: Наука, 1984. – 232 с.
- 28 Гаврилов В.А., Гасик М.И. Производство металлического марганца электросиликотермическим способом: проблемные вопросы теории и новые технологические решения // Электрометаллургия. – 1999. – №9. – С. 25-36.
- 29 Жданов А.В., Жучков В.И., Дашевский В.Я., Леонтьев Л.И. Использование отходов ферросплавного производства // Сталь – 2014. – №3. – С. 92-98.
- 30 Довлядов И.В., Федина Л.В., Кологриев К.А. Комплексная переработка техногенных отходов металлургического производства // Metallurg – 2010. №1. – С. 72-75.
- 31 Грабеклис А.А. Переработка и использование шлаков ферросплавного производства // Сталь. – 1980. – №11. – С. 978-980.
- 32 Гепп А.Ф., Летягин Б.С., Курдюкова Н.К. и др. Использование отходов производства на ферросплавных заводах // Сталь. – 1969. – №9. – С. 850-853.
- 33 Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф. и др. Аллюминотермия. – М.: Metallurgia, 1978. – 424 с.
- 34 Гулоян Ю.А., Каткова К.С., Смирнов В.Ф. и др. Получение и использование некоторых видов недефицитного стекольного сырья //

Производство и исследование стекла и силикатных материалов: сб. науч. тр. – Ярославль, 1974. – Вып. 4. – С.49-50.

35 Фоменко П.Г., Кравченко В.А., Жучков В.И. и др. Получение низкофосфористого силикомарганца из отвальных шлаков марганцевого производства // Производство и применение марганцевых ферросплавов: сб. ст. – Тбилиси: Мецниереба, 1968. – С. 167-176.

36 Гаврилов М.А. Гасик М.И. Силикотермия марганца. – Днепропетровск: Системные технологии, 2001. – 512 с.

37 Мухамбетгалиев Е.К. Теоретические и технологические основы получения алюмосиликомарганца из высококремнистой марганцевой руды и высокозольных углей: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02. – Челябинск 2017. – 184 с.

38 Marey G.M. Analytical Methods in Phase-Rule Problems // J. Phys. Chem. – Vol. 34, №8. – P. 1745-1750.

39 Dah'l J.A. Analytical treatment of Multicomponent system // J. Amer. Ceram. Soc. – 1948. – Vol. 52. – P. 698-729.

40 Процюк А.П., Карапетьянц М.Х. О термодинамическом исследовании процессов в многокомпонентных системах // Журнал прикладной химии. – 1977. – Т. 50, №1. – С. 169-175.

41 Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. – Киев: Наукова думка, 1970. – 544 с.

42 Захаров А.М. Диаграммы состояния четверных систем. – М.: Metallurgia, 1978. – 295 с.

43 Габдулин Т.Г., Такенов Т.Д., Байсанов С.О., Букетов Е.А. Физико-химические свойства марганцевых шлаков. – Алма-Ата: Наука, 1984. – 232 с.

44 Heath D.L. Mathematical Treatment of Multicomponent Systems // Jour. Amer. Ceram. Soc. – 1957. – Vol. 40, №2. – P. 50-53.

45 Yessengaliyev D., Baisanov S., Issagulov A., Zayakin O. et al. Thermodynamic diagram analysis (TDA) of MnO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> and phase compositions of slag in refined ferromanganese production // Croatia Croatian Metalurgical Society Metalurgija. – 2019. – Vol. 3(58). – P. 291-294.

46 Торопов Н.А., Барзаковский В.П. и др. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. – Л.: Наука, 1972. – Вып. 3. – 448 с.

47 Есенгалиев Д.А., Исагулов А.З., Байсанов С.О., Байсанов А.С. Термодинамические основы металлургического восстановления ферромарганца // Тр. межд. науч.-практ. конф. «Конкурентоспособность нации – основное условие повышения благосостояния народа», посв. 55-летнему юбилею КГИУ. – Темиртау, 2018. – Ч. 1. – С. 395-398.

48 Есенгалиев Д.А., Исагулов А.З., Байсанов С.О., Заякин О.В. и др. Термодинамические аспекты восстановления марганца при карбо-и металлургической // Тр. 21-й междунар. науч.-практ. конф. – Новокузнецк, 2019. – Ч. 2. – С. 33-38.

49 Глушко В.П. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ; справ. изд. – Изд. 3-е. – М.: Наука, 1982. – Т. 4, кн. 1. – 623 с.

- 50 Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. – М.: Металлургия, 1975. – 416 с.
- 51 Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.
- 52 Касенов Б.К., Алдабергенов М.К., Пашинкин А.С. Термодинамические методы в химии и металлургии. – Алматы: Рауан, 1994. – 256 с.
- 53 Трусов Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // Матер. 3-го междунар. симпозиума «Горение и плазмохимия». – Алматы: Қазақ университеті, 2005. – С. 52-57.
- 54 Климов В.Ю., Мочалов С.П., Рыбенко И.А. Разработка автоматизированной системы расчета и оптимизации технологий процессов получения металлов и сплавов // Моделирование, программное обеспечение и наукоемкие технологии в металлургии: тр. всерос. науч.-практ. конф. – Новокузнецк: СибГИУ, 2001. – С. 435-439.
- 55 Ватолин Н.А. Г.К. Моисеев, Б.Г. Трусов. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – Изд. 1-е. – М.: Металлургия, 1994. – 353 с.
- 56 Есенгалиев Д.А., Исагулов А.З., Байсанов С.О., Заякин О.В. және т.б. Металлотермиялық әдіспен тазартылған ферромарганецтің балқуы кезіндегі марганецтің тотықсыздану процесінің термодинамикалық модельдеуі // ҚазҰТЗУ хабаршысы. – 2020. – №4. – Б. 638-643.
- 57 Шаталов С.В. Исследование механизма бесконтактного переноса углерода при восстановлении марганцевых руд с целью повышения степени извлечения марганца и получения кондиционного ферромарганца: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02. – Череповец: Череповецкий государственный университет, 2006. – 160 с.
- 58 Есенгалиев Д.А., Исагулов А.З., Байсанов С.О., Заякин О.В. и др. Экспериментально-статическое моделирование процесса восстановления и влияния различных факторов на степень извлечения марганца // Тр. междунар. науч.-практ. конф. «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР». – Екатеринбург: УрОРАН, 2020. – С. 150-152.
- 59 Временная технологическая инструкция ТИ-139-Ф-142-01. Выплавка среднеуглеродистого ферромарганца в цехе №1 / ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат». – Челябинск, 2001. – 36 с.
- 60 Есенгалиев Д.А., Исагулов А.З., Байсанов С.О., Заякин О.В. Совершенствование технологии выплавки рафинированного ферромарганца с применением высокоосновных марганцевых руд // Тр. междунар. науч.-практ. конф. «Интеграция науки, образования и производства - основа реализации Плана нации». Сагиновские чтения. – Караганда: КарГТУ, 2019. – С. 213-214.
- 61 Есенгалиев Д.А., Исагулов А.З., Байсанов С.О. и др. Термографические исследования марганцевого сырья и шихт на его основе // Труды университета. – 2019. – №3. – С. 23-26.



- 62 Есенгалиев Д.А., Байсанов С.О., Исагулов А.З., Байсанов А.С. Петрографическое исследование первичных марганцевых руд месторождения «Ушкатын III» // Вестник ПГУ им. С. Торайгырова. – 2019. – №2. – С. 102-127.
- 63 Уэндландт У. Термические методы анализа / пер. с англ. – М.: МИР, 1978. – 515 с.
- 64 Абдулабеков Е.Э. Разработка технологии окомкования мелочи хромитовой руды с применением керамзитовой глины: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02. – Караганда: ХМИ, 2006. – 128 с.
- 65 Пилюян Г.О., Новикова О.С. Термографический и термогравиметрический методы определения энергии активации процессов диссоциации // Журнал неорганической химии. – 1967. – Т. 12, №3. – С. 602-604.
- 66 Пилюян Г.О., Новикова О.С. О кинетике дегидратации синтетических цеолитов // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1966. – Т. 2, №7. – С. 1298-1301.
- 67 Kissinger H.E. Reaction kinetics by DTA// *Analyt. Chem.* – 1957. – Vol. 29, №11. – P. 1702.
- 68 Фотиев А.А., Мочалов В.В. Оценка величины кажущейся энергии активации с помощью дифференциально термогравиметрией // Журнал неорганической химии. – 1968. – Т. 12, №13. – С. 3174-3178.
- 69 Тиунова Т.Г., Якушев Р.М., Зверева Н.В., Федосеев М.С. Определение энергии активации отверждения эпоксиакрилатных лаковых композиций по данным ДТА // Пластические массы. – 1998, №8. – С. 28-30.
- 70 Зацепин А.Ф., Фотиев А.А., Дмитриев И.А. Об оценке кажущейся энергии активации экзотермических процессов по дериватографическим данным // Журнал неорганической химии. – 1973. – Т. 18, №11. – С. 2883-2885.
- 71 Измалков А.Н. Площадь пика как мера теплового эффекта. – Куйбышев, 1986. – С. 42-50. – Деп. в ВИНТИ 1987 – №2982-В87.
- 72 Пилюян Г.О. Введение в теорию термического анализа. – М.: Наука, 1964. – 232 с.
- 73 Берг Л.Г. Введение в термографию. – М.: АН СССР, 1961. – 368 с.
- 74 Есенгалиев Д.А., Байсанов С.О., Заякин О.В., Лабораторные опыты по выплавке рафинированного ферромарганца с применением брикетированной моношихты // Тр. науч.-практ. конф. «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: Ферросплавы». – Екатеринбург, 2018 – С. 199-201.
- 75 Алмагамбетов М.С. Разработка технологии выплавки рафинированных сортов феррохрома с применением ферросиликоалюминия: автореф.... канд. техн. наук: 05.16.02. – Караганды: ХМИ, 2009. – 25 с.
- 76 Акбердин А.А., Ким А.С., Ефимец А.М. и др. Электропроводность расплавов системы  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  // *Металлы.* – 1993. – №5. – С. 62-66.
- 77 Гасик М.И., Мирошеченко О.Я., Паримончик И.Б. Исследование структуры двухкальциевого силиката в основных шлаках системы  $\text{CaO-MnO-}$

SiO<sub>2</sub> // Металлургия и коксохимия: науч.-техн. сб. – Киев, 1986. – Вып. 90. – С. 45-48.

78 Медведев Г.В., Такенов Т.Д. Сплав АМС. – Алма-Ата: Наука, 1979. – 140 с.

79 Хазанова Т.П., Васин Ю.П. Повышение стойкости высокопроцентного ферросилиция // Сталь. – 1955. – №8. – С. 35-40.

80 Рысс М.А. Производство ферросплавов. – М.: Metallurgy, 1968. – 344 с.

81 Байсанов С.О., Байсанов А.С., Есенгалиев Д.А. и др. Разработка технологии выплавки рафинированного ферромарганца с применением специальных комплексных восстановителей // Известия вузов. Черная металлургия. – 2018. – Т. 61, №9. – С. 689-694.

82 Есенгалиев Д.А., Байсанов С.О., Заякин О.В. и др. Выбор оптимального фазового состава шлаков производства рафинированного ферромарганца // Труды университета. – 2018. – №1. – С. 26-29.

# ПРИЛОЖЕНИЕ А

## Патент на изобретение

**ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ**      **РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН**

**REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

**ПАТЕНТ**  
**PATENT**

№ 34359

**ӨНЕРТАБЫСҚА / НА ИЗОБРЕТЕНИЕ / FOR INVENTION**



(21) 2018/0659.1

(22) 18.09.2018

(45) 29.05.2020

(54) Төменгі көміртекті ферромарганецті индукциялы пеште алу әдісі  
Способ выплавки малоуглеродистого ферромарганца в индукционной печи  
Method of melting low carbon ferromanganese in induction furnace

(73) Қазақстан Республикасы Инвестициялар және даму министрлігі Индустриялық даму және өнеркәсіптік қауіпсіздік комиссиясы «Қазақстан Республикасының Минералды шикізатты кешенді ұқсату жөніндегі ұлттық орталығы» шаруашылық жүргізу құрылымындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорны (KZ)  
Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан» Комитета индустриального развития и промышленной безопасности Министерства по инвестициям и развитию Республики Казахстан (KZ)  
Republican State Enterprise on the Right of Economic Management «National Center on Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan» of the Industrial Development and Industrial Safety Committee of the Ministry of Industry and Infrastructure Development of the Republic of Kazakhstan (KZ)

(72) Байсанов Сайлаубай (KZ)      Baisanov Sailaubay (KZ)  
Байсанов Аликбек Сайлаубаевич (KZ)      Baisanov Alibek Sailaubayevich (KZ)  
Есенғалиев Дәурен Амангелдінович (KZ)      Yessengaliyev Dauren Amangeldinovich (KZ)  
Шабанов Ербол Жақсылықұлы (KZ)      Shabanov Yerbol Zhaksylykuly (KZ)  
Махамбетов Ерболат Нысанұлы (KZ)      Makhambetov Yerbolat Nysynulyuly (KZ)  
Мұсин Азат Мергенович (KZ)      Mussin Azat Mergenovich (KZ)



ЭШК қол қойылды  
Подписано ЭШП  
Signed with EDS

Е Қуаныров  
Е Қуаныров  
Y Kuanyurov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры  
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»  
Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Акт о внедрении результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс КарТУ

Акт о внедрении результатов научно-исследовательской работы  
в учебный процесс КарГТУ



#### АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс  
Карагандинского государственного технического университета

Основные теоретические положения и результаты исследований, связанные с решением научной проблемы, решаемой в диссертационной работе докторанта Карагандинского государственного университета, кафедры «Нанотехнологии и металлургии» (НТМ) Есенгалиева Д.А. «Разработка технологии выплавки рафинированного ферромарганца с использованием высокоосновных марганцевых руд и специальных комплексных сплавов» представленной на соискание ученой степени доктора PhD по специальности 6D070900 – «Металлургия», внедрены в учебный процесс бакалавриата специальности 5B070900 «Металлургия» по дисциплинам «Общая металлургия», «Перспективные металлургические процессы»,

Заведующий кафедрой

«Нанотехнологии и металлургия»

Б.К. Балбекова

Докторант кафедры

«Нанотехнологии и металлургия»

Д.А. Есенгалиев

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### Акт о проведении экспериментальных испытаний по выплавке рафинированного ферромарганца



#### АКТ

о проведении крупнолабораторных испытаний по выплавке рафинированного ферромарганца с применением в качестве восстановителя алюмосиликомарганца (алюминий-марганец-кремний)


Согласно календарному плану за отчетный период проведены крупнолабораторные испытания по выплавке рафинированного ферромарганца. Плавку осуществляли в руднотермической электропечи рафинировочного типа с мощностью трансформатора 0,1 МВ·А, имеющей магнезитовую футеровку. В качестве шихтовых материалов использовали марганцевую руду, алюмосиликомарганец (АМС) и флюс – известь, химический состав которых приведен в таблице.

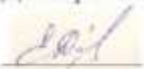
Таблица –Химические составы сырьевых материалов, %

| Материалы           | Mn <sub>общ</sub> | Fe <sub>общ</sub> | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | P     | ППП   |
|---------------------|-------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|-------|------|-------|-------|
| Марг. руда          | 32,52             | 6,02              | 10,82            | 1,34                           | 18,79 | 1,07 | 0,019 | 18,09 |
| Известь             | -                 | 0,62              | 1,62             | 0,18                           | 89,10 | 1,14 | 0,005 | 6,84  |
| Металлическая часть | Mn                | Fe                | Si               | Al                             | Ca    | C    | P     | -     |
| АМС                 | 50,23             | 9,59              | 30,00            | 9,18                           | 1,07  | 0,32 | 0,03  | -     |

Расчетный состав шихты был принят следующим, кг: марганцевая руда - 30; АМС - 10; известь - 10,7; 11,7; 12,7, в зависимости от основности (CaO/SiO<sub>2</sub>). Выплавку проводили периодическим способом и основность конечных шлаков (CaO/SiO<sub>2</sub>) составила 1,45-1,65 кратность 2,0-2,5. Плавку производили на ступени напряжения 49 В с периодической загрузкой шихты.

В результате проведенных крупнолабораторных испытаний получено 0,15 т рафинированного ферромарганца со средним химическим составом, %: Mn - 85,95; Si - 1,46; C - 0,38; Fe - 9,33. Качество полученного сплава соответствует ГОСТ 4755-91 (ИСО 5446-80) (Ферромарганец. Технические требования и условия поставки). Шлаки, полученные в ходе испытаний, после остывания были твердыми, камневидными, хорошо отделялись от металла и не рассыпались в мелкодисперсный порошок как при выплавке по стандартной технологий.

Руководитель работы:  
Директор ХМИ им. Ж.Абишева  
д.т.н., профессор  
 С.О. Байсанов

Исполнитель:  
Докторант КарГУ  
 Есенгалиев Д.А.

# ПРИЛОЖЕНИЕ Г

## Письмо-поддержка

«КАЗХРОМ»  
Трансұлттық компаниясы  
Акциякерлік қоғамы

KAZCHROME



Акционерное общество  
«Транснациональная компания  
«КАЗХРОМ»

Қазақстан Республикасы, 030008  
Ақтөбе қаласы, М. Маметова к-сі, 4А  
Т: +7 7132 973388  
Ф: +7 7132 973399  
E: kazchrome@erg.kz  
www.erg.kz

4А М. Маметова Str., Aktobe city  
030008, Republic of Kazakhstan  
T: +7 7132 973388  
F: +7 7132 973399  
E: kazchrome@erg.kz  
www.erg.kz

Республика Казахстан, 030008  
г. Ақтөбе, ул. М. Маметовой, 4А  
Т: +7 7132 973388  
Ф: +7 7132 973399  
E: kazchrome@erg.kz  
www.erg.kz

ИСХ № 02-1262

« 22 » 05 2008.

Директору ХМИ им. Ж.Абишева  
РГП «НЦ КПМС РК»  
д.т.н., проф. Байсанову С.О.  
г. Караганда, ул. Ермекова 63  
тел/факс 8(7212) 43-31-61

### ПИСЬМО-ПОДДЕРЖКА

**работы: «Разработка технологии выплавки низкоуглеродистых марганцевых сплавов с использованием высокоосновных марганцевых руд и специальных комплексных сплавов»**

Республика Казахстан является одним из крупных стран-производителей ферросплавов. Однако следует отметить, что до сегодняшнего дня в Казахстане не освоено производство рафинированных (средне- и низкоуглеродистых) марок ферромарганца, хотя имеются все предпосылки, а именно сырьевая марганцевая база, научный потенциал и электродуговые печи рафинировочного типа для расширения сортамента производимых марганцевых ферросплавов, за счет организации производства рафинированных марок ферромарганца. Необходимость повышения качества этих сплавов и снижения их себестоимости в целях успешной конкурентной борьбы на мировом рынке металлов требует анализа существующих способов их производства и разработки более эффективных технологических процессов в условиях отечественных ферросплавных заводов.

Основное количество рафинированного ферромарганца по традиционной технологии производят электросиликотермическим методом в три стадии: выплавка богатого марганцевого шлака, получение ферросиликомарганца и рафинирование последнего от кремния богатым марганцевым шлаком или марганцевой рудой. Данный способ основан на применение богатых марганцевых руд, содержание оксида марганца в которых превышает 45%.

Технология получения рафинированного ферромарганца, разрабатываемая в Химико-металлургическом институте им. Ж.Абишева предусматривает использование недорогого восстановителя – комплексного сплава АМС



(алюминий-марганец-кремний), получаемого из высокосольного угля Карагандинского бассейна и низкосортной высококремнистой марганцевой руды, содержащей около 30% оксида марганца. Это позволит существенно снизить себестоимость продукции без ухудшения её качества. В восстановительных процессах наряду с кремнием, участвует и алюминий, ускоряя процессы восстановления. Данная технология открывает новые перспективы производства рафинированных марок ферромарганца и создаёт возможность вовлечения в ферросплавный передел бедных марганцевых руд.

Считаем, что разрабатываемая в Химико-металлургическом институте им. Ж.Абишева технология выплавки низкоуглеродистых марганцевых сплавов с использованием высокоосновных марганцевых руд и специальных комплексных сплавов создаст возможности организации новых металлургических процессов и расширения номенклатуры ферросплавных заводов Казахстана.

Первый заместитель  
президента – Вице-президент  
по производству и ТВ, к.т.н.



*А.А. Бектыбаев*

А.А. Бектыбаев

Главный технолог, к.т.н.

*Е.Э. Абдулабеков*

Е.Э. Абдулабеков

Исполнитель: Абдулабеков Е.Э.  
Тел.: +7 7132 973 056