

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ И ЭКОЛОГИЯ

УДК 669.2

МРНТИ 53.03.05

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АГЛОМЕРАЦИИ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕФТЕБИТУМИНОЗНЫХ ПОРОД

АХАТ Г., ТЛЕУОВ А.С., ТЛЕУОВА С.Т., ПАЗЫЛОВА Д.Т.

*Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова,
Шымкент, Казахстан*

Аннотация: В Казахстане марганец является одним из наиболее широко применяемых легирующих элементов стали, повышающий ее прокаливаемость, твердость, предел прочности и текучести. Марганец в составе ферромарганца и силикомарганца является раскислителем и легирующей добавкой к стали и сплавам. Развитие ферросплавного производства требует увеличения выпуска продукции до 100 тысяч тонн в год, для обеспечения потребности металлургических заводов внутри государства и за его пределами. Причем основная цель в получении марганцевого агломерата для дальнейшего передела, позволяет получать более качественные ферросплавы, в том числе металлический марганец. Методами химического и физико-химического анализа установлены характеристики и состав марганецсодержащего сырья и нефтебитуминозных пород. Девинатограмма марганцевой руды и смеси для агломерации с использованием нефтебитуминозной породы характеризуется двумя заметными эффектами. Первый экзотермический эффект в области 500-520К характерен для процесса дегидратации гидратов марганца. Эндотермический эффект в области 950-1010К свидетельствует о значительном поглощении тепла при декарбонизации карбонатов марганца, а также карбонатных соединений кальция, характерных для минеральной части руды. Девинатограммы смеси марганцевой руды с коксом при соотношении кокса к нефтебитуминозной породе, равной 1:1, 1:2, характеризуется двухступенчатым экзотермическим эффектом в области 280-320 и 480-520К, свидетельствующий об удалении кристаллогидратной влаги в первом случае соединений – нефтебитуминозной породы. С применением программного комплекса «Астра» проведено термодинамическое моделирование систем $2MnO_2 - C_2H_2 - 3O_2$; $3Mn_2O_3 - C_2H_6 - 3O_2$; $Mn_3O_4 - C_2H_6 - 3O_2$, характерные рабочим составам агломерации марганецсодержащего сырья в присутствии нефтебитуминозных пород.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, марганецсодержащее сырье, нефтебитуминозные породы, агломерация

МҰНАЙБИТУМДЫ ЖЫНЫСТАРДЫ ҚОЛДАНУЫМЕН МАРГАНЕЦҚҰРАМДЫ ШИКІЗАТ АГЛОМЕРАЦИЯСЫН ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ МОДЕЛЬДЕУ

Аңдатпа: Қазақстанда марганец кенінің өнімдері қолданылатын болатын легирулеуші элементтері ретінде және оның беріктігін, қаттылығын, созылу беріктігі мен аққыштығын арттырады. Ферромарганец пен силикомарганец құрамындағы марганец болат пен қорытпа-

ларға қышқылсыздандыру және легирлеуші қоспа болып табылады. Ферроқорытпа өндірісін дамыту мемлекет ішіндегі және одан тыс жерлердегі металлургиялық зауыттардың қажеттіліктерін қанағаттандыру үшін өндірісті жылына 100 мың тоннаға дейін арттыруды көздейді. Сонымен қатар, басты мақсат сапалы ферроқорытпалар, соның ішінде металл марганец алуға мүмкіндік беретін қайта өңдеуге арналған марганец агломератын алу. Химиялық және физика-химиялық талдау әдістерін қолданып, марганецқұрамды және мұнайбитумды жыныстардың сипаттамалары мен құрамы анықталды. Мұнайбитумды жыныстарды қосып марганец кенінің агломерациялаудың дериватограммасы екі эффектпен көрсетеді. 500-520K аймағындағы алғашқы экзоэффект марганец гидраттарын сусыздандыру процесіне тән. 950-1010K аймағындағы эндоэффект марганец карбонаттары мен кеннің минералды бөлігіне тән кальцийдің карбонаты қосылыстарының декарбонизациясы кезінде жылудың едәуір жұтылуын көрсетеді. 1:1, 1:2 тең кокстың мұнайбитумды жынысқа қатынасы кезінде марганец кенінің кокспен қоспасының дериватограммасы 280-320 және 480-520K аймағында екісатылы экзоэффекттен құрылады. Бұл мұнайбитумды жыныстың қосылыстарының бірінші жағдайында кристаллогидратты ылғалдың жойылғандығын айқындайды.

«Астра» бағдарламалық кешені арқылы мұнайбитумды жыныстарды марганецқұрамды шикізат агломерациясының жұмыс құрамдарына тән $2\text{MnO}_2 - \text{C}_2\text{H}_2 - 3\text{O}_2$; $3\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{C}_2\text{H}_6 - 3\text{O}_2$; $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{C}_2\text{H}_6 - 3\text{O}_2$, жүйелері термодинамикалық модельдеу жүргізілді.

Түйінді сөздер: термодинамикалық модельдеу, марганецқұрамды шикізат, мұнайбитумды жыныстар, агломерация

THERMODYNAMIC MODELING OF AGGLOMERATION OF MANGANESE-CONTAINING RAW MATERIALS USING OIL AND BITUMINOUS ROCKS

Abstract: In Kazakhstan, manganese is one of the most widely used alloying elements of steel, increasing its hardenability, hardness, tensile strength and yield strength. Manganese in ferromanganese and silicomanganese is a deoxidizer and alloying agent for steel and alloys. The development of ferroalloy production requires an increase in output up to 100 thousand tons per year to meet the needs of metallurgical plants within the state and beyond. Moreover, the main goal is to obtain manganese sinter for further redistribution, allowing to obtain better ferroalloys, including metallic manganese. Methods of chemical and physico-chemical analysis establish the characteristics and composition of manganese-containing raw materials and oil tar rocks. Derivatogram of manganese ore and a mixture for agglomeration using oil bituminous rock is characterized by two noticeable effects. The first exoeffect in the range of 500–520K is characteristic of the process of dehydration of manganese hydrates. The endoeffect in the region of 950-1010K indicates a significant absorption of heat during the decarbonization of manganese carbonates, as well as calcium carbonate compounds characteristic of the mineral part of the ore. Derivatives of a mixture of manganese ore with coke with a coke to oil bituminous rock ratio of 1:1, 1:2 are characterized by a two-stage exoeffect in the range of 280-320 and 480-520K, indicating the removal of crystalline hydrate in the first case of oil bituminous rock compounds.

Using the Astra software package, thermodynamic modeling of $2\text{MnO}_2 - \text{C}_2\text{H}_2 - 3\text{O}_2$; $3\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{C}_2\text{H}_6 - 3\text{O}_2$; $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{C}_2\text{H}_6 - 3\text{O}_2$ systems was carried out, which is typical for the working compositions of agglomeration of manganese-containing raw materials in the presence of oil bituminous rocks.

Key words: thermodynamic modeling, manganese-containing raw materials, oil bituminous rocks, agglomeration

В связи с ограниченностью запасов высококачественных руд и непрерывно растущей потребностью металлургии в марганце, все большее значение приобретает использование бедных руд и их подготовка к плавке. В последние годы широко используются комплексные методы обогащения, дефосфорации и обескремнивания руд. Для окускования пылеватых руд и тонко измельченных и флотационных концентратов разрабатываются методы агломерации, брикетирования и окатывания, что позволяет значительно улучшить технико-экономические показатели производства сплавов марганца.

Бедные, высокожелезистые и фосфористые марганцевые руды подвергают пирометаллургическому обогащению: переплаву на богатый бесфосфористый марганцевый шлак и фосфористый чугуи. Во всех случаях при подготовке руд к плавке необходимо обеспечивать постоянство состава шихты [1].

В Казахстане марганец является одним из наиболее широко применяемых легирующих элементов стали, повышающий ее прокаливаемость, твердость, предел прочности и текучести. Марганец в составе ферромарганца и силикомарганца используется как раскислитель и легирующая добавка к стали и сплавам. Около половины добываемой в Казахстане руды перерабатывается на Жездинской обогатительной фабрике, выпускающей концентрат с содержанием 33-39% марганца. При этом руда с низким содержанием железа (не более 5% железа) перерабатывается для получения марганцевого концентрата, из которого производят металлический марганец, чистый низкоуглеродистый ферромарганец. В Таразский металлургический завод для получения ферромарганца поступает руда Жайремского месторождения, именуемый сложный смешанный состав с высоким содержанием железистых соединений [2,3].

Для исследования физико-химических закономерностей агломерации марганецсодержащего сырья с использованием нефтебитуминозных пород были отобраны пробы марганцевых руд Жайремского месторождения фракций проба 1 – 3-5 мм, проба 2 – 5-10

мм, которые требуют последующего окомкования. Химическими методами анализа установлены содержания в пробах нерастворимого осадка при нагревании 10000 С и продолжительности 30 мин: проба 1 содержит – 12,8% п.п.п, проба 2 – 20,75% п.п.п. Содержание железа в пересчете на Fe_2O_3 составляет в пробе №1 – 10,8%, в пробе №2 – 13,5%. Содержание основного компонента – марганца в пробе №1 соответствует 42,6%, в пробе №2 – 54,35%.

Для изучения физико-химических характеристик, химического и минералогического составов исходных компонентов шихты и продуктов агломерационного обжига применялись химический и микроскопический анализы.

Дериватографические исследования проводились с записью изменения температуры нагревания образца, разницы температур между образцом и эталоном (прокаленный при $T = 1373K$ Al_2O_3), изменения массы образца. Скорость нагрева образца составляла 20 град/мин. Простая и дифференциальная термодинамика были выполнены из платино-платинородия. Нагрев образца проводили от 25 до 1273K без создания специальной атмосферы.

Минералогический состав и характеристики фазовых структур исходных компонентов – марганец содержащей руды и нефтебитуминозной породы изучали на растровом электронном микроскопе фирмы JEOLJSM-6490LV. Многоцелевой растровый микроскоп серии JSM-6490LV, исключительно надежный прибор с компьютерным контролем и превосходными техническими характеристиками.

Дифференциально-термический анализ марганцевой руды и смеси марганцевой руды с коксом и нефтебитуминозной породы при соотношении кокса и НБП 1:1 и 1:2 проведен на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей при следующих условиях: скорость нагрева 50 град/мин; эталон – прокаленный анод алюминия; тигли – корундовые; интервал 20-10000С; навески – 450 и 500 мг.

С целью исследования характера дегидратации и декарбонизации марганецсодержащего сырья и смесей проб руды с коксом при различных соотношениях с нефтебитуминозной породой был использован метод дифференциально-термического анализа. Результаты дифференциально-термического анализа вышеуказанных смесей представлены на рисунках 1-3.

Дериватограмма марганцевой руды характеризуется двумя заметными эффектами. Первый экзоэффект в области 500-520К характерен для процесса дегидратации гидратов марганца. Эндоэффект в области 950-1010К свидетельствует о значительном поглощении тепла при декарбонизации карбонатов марганца, а также карбонатных со-

единений кальция, характерных для минеральной части руды. Дериватограммы смеси марганцевой руды с коксом при соотношении кокса к нефтебитуминозной породе, равной 1:1, 1:2, характеризуется двухступенчатым экзоэффектом в области 280-320 и 480-520К, свидетельствующий об удалении кристаллогидратной влаги в первом случае соединений нефтебитуминозной породы. Второй эндоэффект характерен для дегидратации гидратных соединений марганца. Эндоэффект характерный для декарбонизации карбоната марганца находится в области 810-1015К. Причем при соотношении кокса к нефтебитуминозной породе, равной 1:2, эндоэффект перемещается в высокотемпературную область.

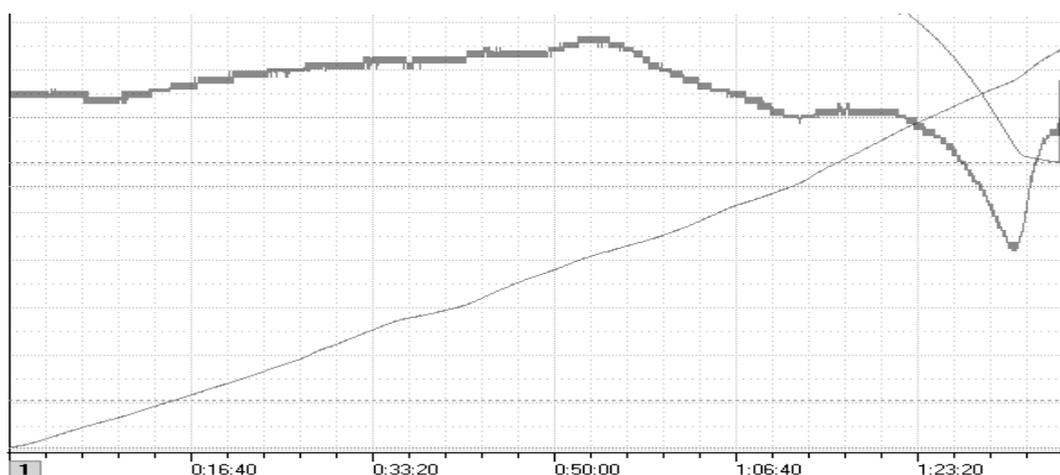


Рис. 1 – ДТА марганцевой руды

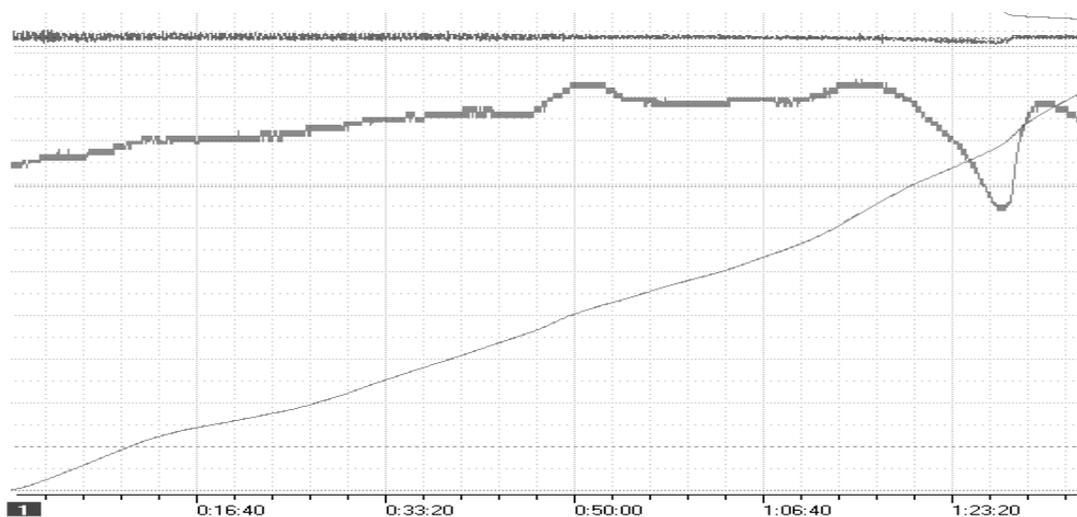


Рис. 2 – ДТА марганцевой руды при соотношении кокса: нефтебитуминозной породы, равной 1:1



Рис. 3 – ДТА марганцевой руды при соотношении кокса: нефтебитуминозной породы равной 1:2

Элемент	Весовой %	Атомный%
Na	0.63	0.55
Mg	7.46	6.14
Al	9.69	7.19
Si	22	16
S	1.41	0.88
Cl	0.70	0.40
Ca	13.09	6.53
Ti	0.21	0.09
Mn	41	28
Fe	0.95	0.34
Ba	0.39	0.02

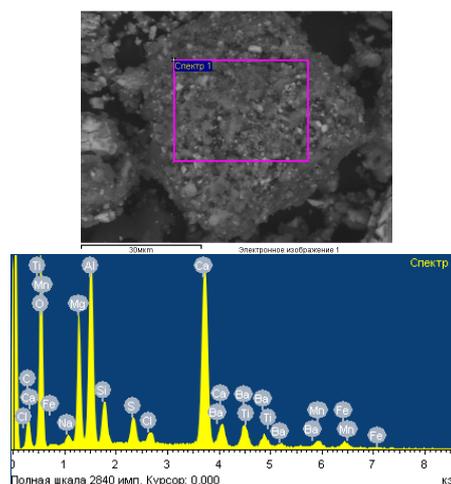
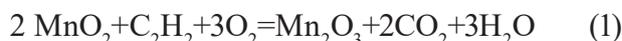


Рис. 4 – Поэлементный состав и микроструктура марганцевой руды Жайремского месторождения

Термодинамическое моделирование марганецсодержащих систем с использованием углеводородных соединений проведено с использованием современного программного комплекса «Астра-4». Изучение физико-химических основ агломерации направлено на комплексное использование марганецсодержащих природных ресурсов, НБП и кокса для дальнейшей переработки в ферромарганец и ферросиликомарганец [4].

Исследования равновесного распределения водорода, углерода, кислорода и марганца в температурной области 300-1800К при давлении 0,1 МПа в системах: $2 \text{ MnO}_2 - \text{C}_2\text{H}_2 - 3\text{O}_2$; $3\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{C}_2\text{H}_6 - 3\text{O}_2$; $\text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{C}_2\text{H}_6 - 3\text{O}$ выполнены для базовых (прогнозных) реакций,

имеющих вид:



Полученные результаты термодинамического моделирования показали, что во всех рассмотренных системах формируются конденсированные С, MnO, MnO_2H_2 . Затем, при увеличении температуры формируются газобразные фазы: H_2 , CH_4 , H_2O , CO_2 , C_2H_6 , CO , C_2H_4 , H , MnH , Mn , OH [5,6].

Во всех рассмотренных системах

основной фазой результата обжига является MnO, степень образования которой зависит от соотношения суммы молей водорода и углерода к кислороду в системе $K=(C+H)/O$.

В расчете на одну моль марганца соотношение $K=(C+H)/O$ при $P=0,1$ МПа для рассмотренных реакций степень образования MnO изменялось следующим образом:

Система (11)	$(C+H)/O = 0,18774$	$[MnO] = 0,5 \cdot T - 166,03$
Система (12)	$(C+H)/O = 0,04859$	$[MnO] = 0,317 \cdot T - 30,0$
Система (13)	$(C+H)/O = 0,11018$	$[MnO] = 0,1667 \cdot T + 11,43$

Найдено регрессионное уравнение зависимости образования MnO при $P = 0,1$ МПа и соотношения суммы молей водорода и углерода к кислороду в системе в расчете на одну моль марганца:

$$[MnO] = 48,43 \cdot [(C+H)/O]^2 \cdot T - 10,13 \cdot [(C+H)/O] \cdot T - 0,6951 \cdot T - 21277 \cdot [(C+H)/O]^2 + 4051,1 \cdot [(C+H)/O] - 176,62$$

Анализ термодинамического моделирования периода высших оксидов в присутствии углеводородных соединений, присущих нефтебитуминозным породам, при атмосферном давлении показал, что системы характеризуются образованием гидроксида марганца в виде $MnO_2 \cdot H_2O$ во всех трех системах до 99% при 300К и до 50-60% при 400-500К. В высокотемпературной области водород выделяется в виде H_2 до 98% в системе $Mn_3O_4 - C_2H_6 - 3O_2$; при $T = 120 - 1500$ К. Общей закономерностью исследуемых систем по равновесному распределению водорода является то, что в области 300-900К углеводороды переходят в CH_4 до 37-60%, а при дальнейшем повышении температуры располагаются с образованием H_2 и H_2O . Переход высших оксидов марганца в двухвалентный оксид с максимальным выходом до 97-98% обеспечивается при температурах 500-1500К в системе $Mn_3O_4 - C_2H_6 - 3O_2$.

Равновесное распределение кислорода в этой системе характеризуется образованием H_2O до 20-21% в области 500-600К и образованием CO до 22-25% в области 1200 - 1500К.

Общей закономерностью по распределению углерода во всех исследуемых системах является образование свободного углерода до 40-60% в области 300-500К. При дальнейшем повышении температуры наблюдается увеличение содержания CO_2 , которое уменьшается до 15% при $T = 1500$ К, а переход углерода в CO адекватно достигает 91-92%.

В целом анализ термодинамических моделей рабочих систем $2MnO_2 - C_2H_6 - 3O_2$; $3Mn_2O_3 - C_2H_6 - 3O_2$; $Mn_3O_4 - C_2H_6 - 3O_2$ в температурной области 300-1800К и давлении 0,1 МПа свидетельствует о возможности максимального перехода высших оксидов марганца в низшие MnO до 97-98% в присутствии C_2H_6 в области 600-1500К (рис. 5-7).

На основании проведенных исследований физико-химических закономерностей агломерации марганецсодержащего сырья с использованием нефтебитуминозных пород установлены: химические и физико-химические особенности исходных материалов – нефтебитуминозные породы имеют следующий элементный состав, в %: С 82,19; Н 8,80; N 3,43%; О 4,06; S 1,61. Химический состав неорганической части НБП следующий, %: SiO_2 81,0; TiO_2 0,3; Al_2O_3 7,4; ($Fe_2O_3 + FeO$) 5,7; CaO 1,3; MgO 0,6; Na_2O 1,2; K_2O 2,3; SO_3 0,2.

Во всех исследуемых системах общей закономерностью по распределению углерода является образование свободного углерода до 40-60% в области 300-500К. Анализ термодинамических моделей рабочих систем $22MnO_2 - C_2H_6 - 3O_2$; $3Mn_2O_3 - C_2H_6 - 3O_2$; $Mn_3O_4 - C_2H_6 - 3O_2$ в температурной области 300-1800К и давлении 0,1 МПа свидетельствует о возможности максимального перехода высших оксидов марганца в низшие MnO до 97-98%.

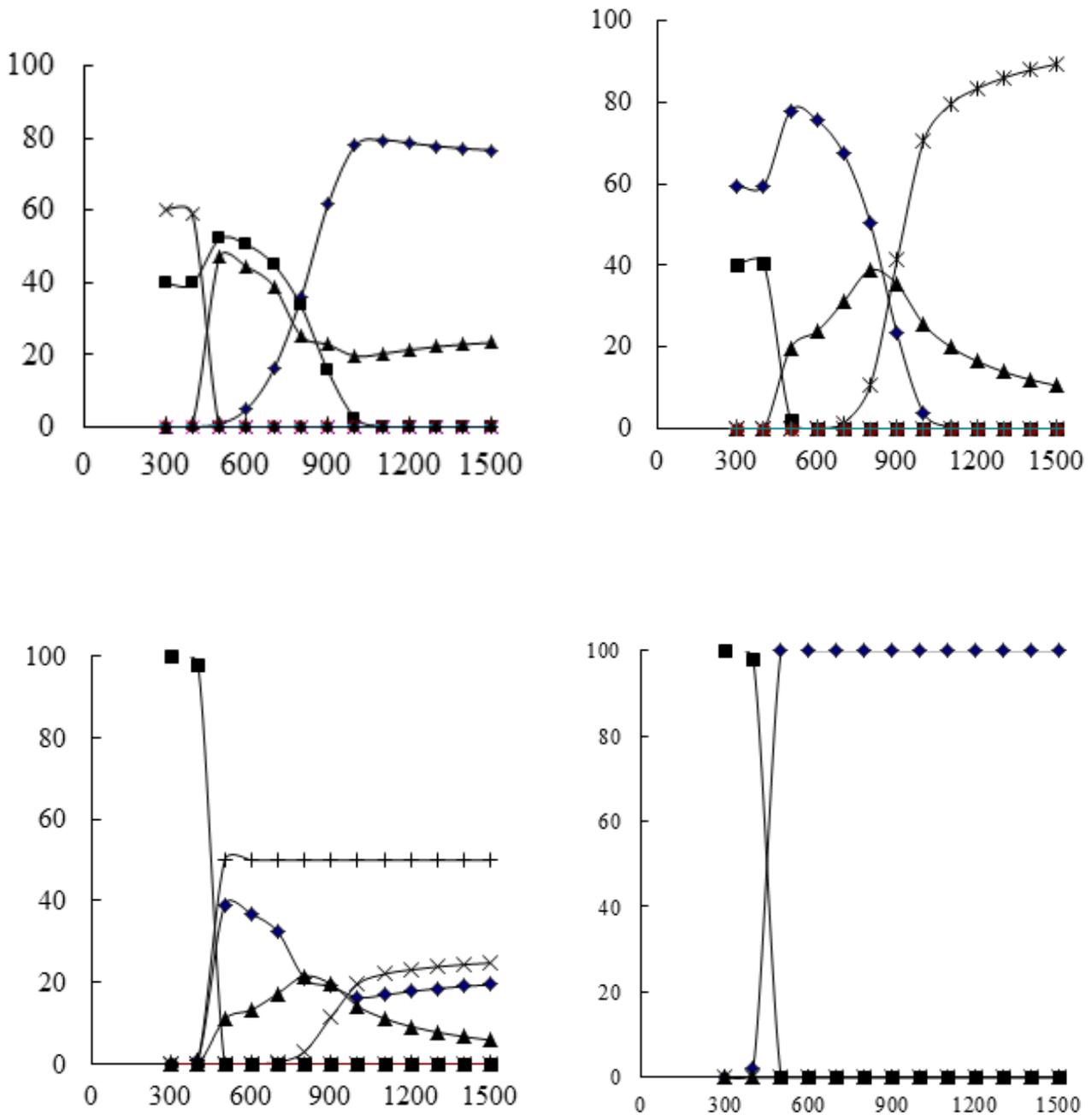
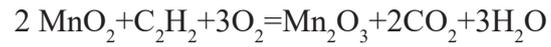


Рис. 5 – Влияние температуры на степень распределения H, C, O, Mn в процессе течения реакции $2\text{MnO}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{O}_2 = \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, $P=0, 1\text{мПа}$

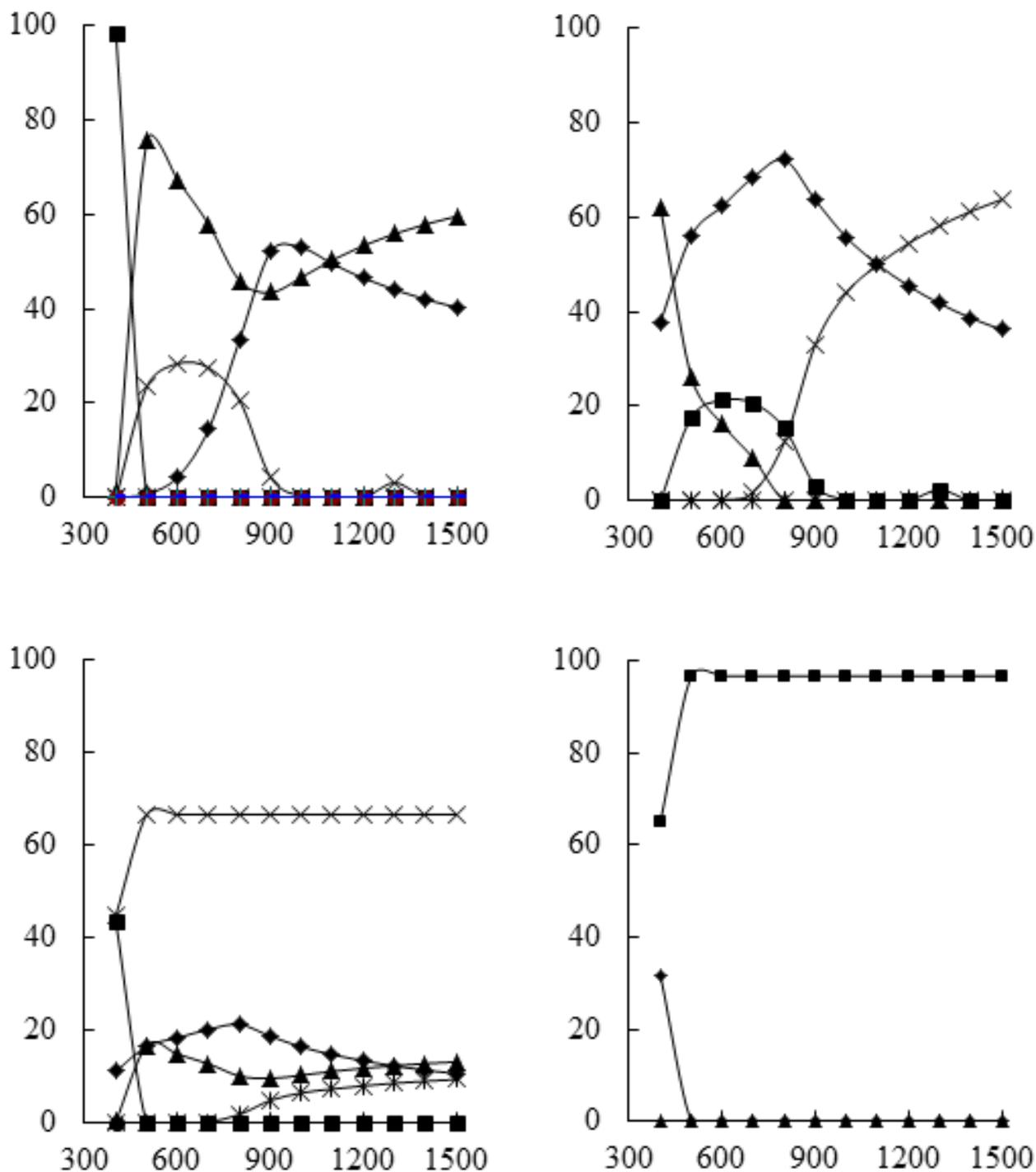
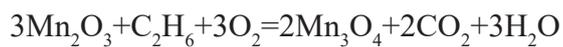
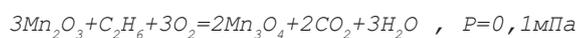


Рис. 6 – Влияние температуры на степень распределения H, C, O, Mn в процессе течения реакции



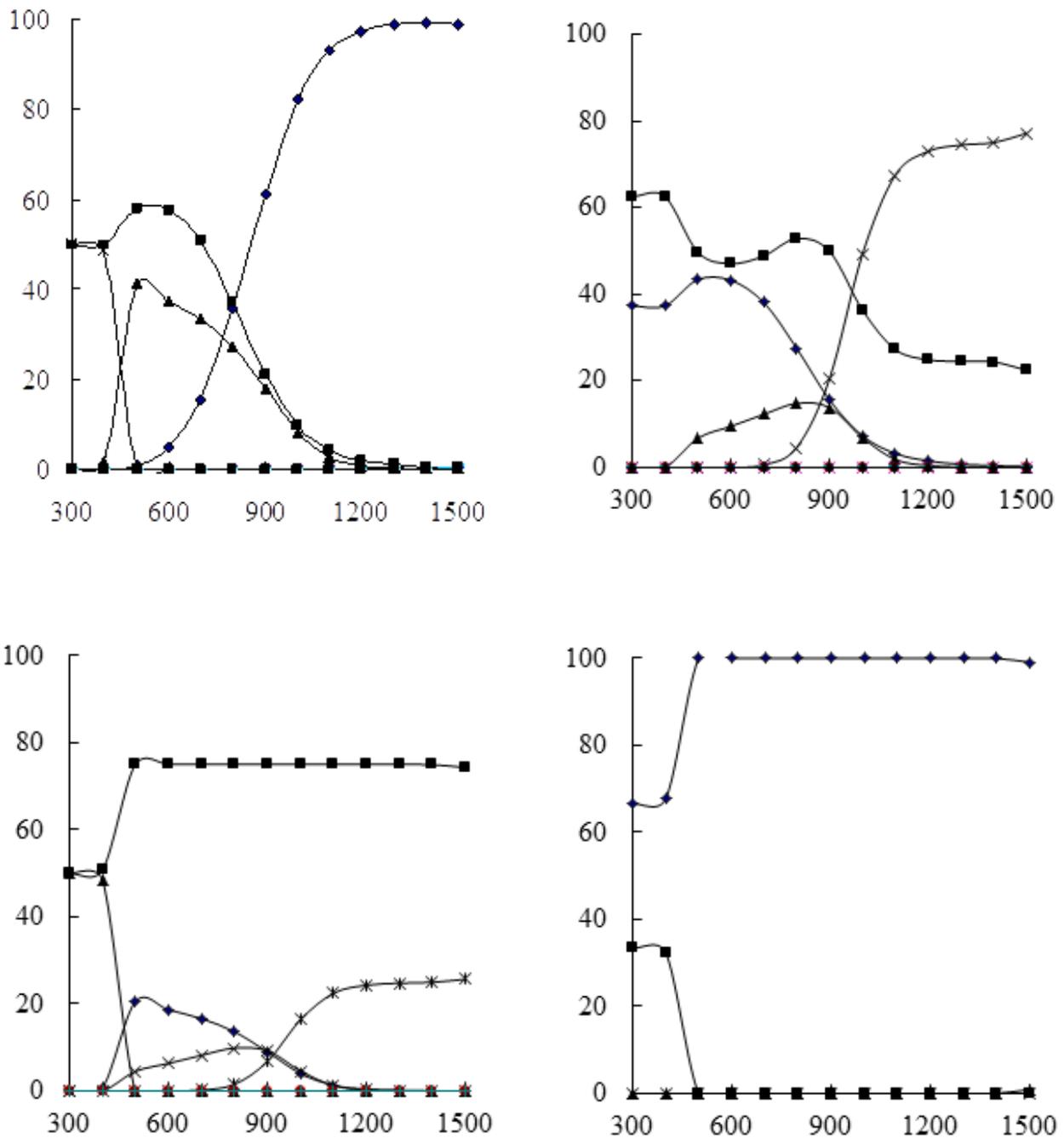
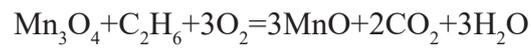


Рис. 7 – Влияние температуры на степень распределения H, C, O в процессе течения

REFERENCES

1. Baysanov S.O., Tolymbekov M.ZH., Gabdullin S.T. Perspektivy razvitiya margantsevoy otrasli Kazakhstana // Sovremennyye problemy metallurgii// Sb.nauch.trudov. Dnepropetrovsk. Dnepr. «Sistemní tekhnologíi»,2001. –Т.2.С.55-58.
2. Svyatov B.A., Tolymbekov M.ZH., Baysanov S.O. Stanovleniye i razvitiye margantsevoy otrasli Kazakhstana.-Almaty. «Iskander», 2002.–146s.
3. Buketov Ye.A., Gabdullin T.G., Takenov T.D. Metallurgicheskaya pererabotka margantsevykh rud Tsentral'nogo Kazakhstana. Alma-Ata: Nauka KazSSR, 1979. –184s.
4. Tleuova S.T., Kapsalyamov B.A., Shevko V.M., Tleuov A.S., Karakhodzhayev T.R. Izucheniye protsessa aglomeratsionnogo obzhiga marganetssoederzhashchego syr'ya s ispol'zovaniyem neftebituminoznykh porod. Tr.MNPK, «Auyezovskiye chteniya - 8» Shymkent, 2009g.
5. Gurevich L.V., Veyts I.V., Medvedev V.A. Termodinamicheskiye svoystva individual'nykh veshchestv.-M:Nauka,1982. –S.125-130.
6. Sinyarev G.B., Vatolin N.A. Primeneniye EVM dlya termodinamicheskikh raschetov metallurgicheskikh protsessov. –M.:Metallurgiya, 1982.–264s.