

ВЫПЛАВКА ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО МАРГАНЦЕВОГО СПЛАВА

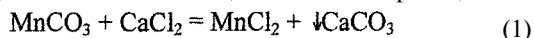
И.Д. Рожихина

Марганцевые руды подавляющего большинства отечественных месторождений при большом разнообразии минерального состава характеризуются невысоким качеством при низком содержании марганца и высоком удельном содержании фосфора (отношение P/Mn более 0,006). Они содержат повышенное количество железа и кремнезема и относятся к труднообогатимым. Около 90 % балансовых запасов марганцевых руд приходится на карбонатные руды, поэтому на обогащение этих руд и были направлены усилия исследований последних лет.

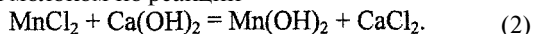
Наиболее крупные месторождения марганцевых руд в России – Усинское в Кемеровской области (92 млн тонн карбонатных руд) и месторождения Северо-Уральского марганцеворудного района (41 млн т карбонатных руд). Руды этих месторождений традиционными методами практически не обогащаются [1].

Использование методов радиометрического обогащения позволяют получать марганцевые концентраты с содержанием марганца до 32 %, но они также имеют повышенное содержание фосфора [2]. Это связано главным образом с тем, что фосфор входит в состав марганцевых руд в виде сложных полиморфных соединений. Поэтому рядом исследователей были разработаны различные варианты химического и гидрометаллургического обогащения, позволяющего получать высококачественные марганцевые концентраты из карбонатных руд с содержанием марганца – 55–65 % и отношением P/Mn менее 0,0005 [1].

Кальций-хлоридный способ обогащения является наиболее перспективным, что связано в первую очередь с использованием недефицитного сырья: хлорида кальция, раствор которого используется для автоклавного выщелачивания по реакции



Осаждение марганца производится известковым молоком по реакции



Таким образом, хлорид кальция практически полностью возвращается в технологический цикл.

Гидроксид марганца подвергается термической обработке. В результате получается концентрат химического обогащения (КХО), который содержит 59–62 % Mn, 0,1–0,3 % SiO₂, P₂O₅, S – следы [3]. Результаты рентгенофазового анализа показали, что марганец в КХО содержится в основном в виде Mn₃O₄ (табл. 1).

В результате исследований последних лет, проведенных на кафедре электрометаллургии, стандартизации и сертификации Сибирского госу-

дарственного индустриального университета были определены технологические приемы и параметры кальций-хлоридного метода обогащения, позволяющие повысить извлечение марганца из карбонатного сырья в концентрат с 80 % до 93,0–93,5 %. Применение этого метода позволяет обогащать, а также осуществлять дефосфорацию оксидного марганецсодержащего сырья и извлекать марганец из отходов производства. Извлечение при этом составляет более 90 % [4, 5].

Таблица 1
Результаты рентгенофазового анализа КХО

Материал	Основная фаза	Немного
Концентрат химического обогащения	Mn ₃ O ₄	α-марганец манганозит MnO хлорид кальция CaCl ₂

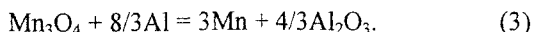
Полученное высококачественное сырье целесообразно использовать для прямого легирования, либо для выплавки высококачественных марганцевых сплавов, в частности металлического марганца.

Комплекс исследований с участием автора показал высокую эффективность технологии прямого легирования стали с применением в составе смесей концентрата химического обогащения [6]. Также был осуществлен комплекс работ по разработке технологии выплавки марганца металлического внепечным процессом с использованием концентрата химического обогащения [7], полученного при обогащении карбонатных марганцевых руд Усинского месторождения.

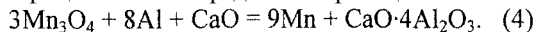
Руды Усинского месторождения имеют содержание марганца на уровне 19–22 % и повышенное содержание фосфора, поэтому для выплавки марганцевых сплавов необходимо их предварительное обогащение. Концентрат, полученный в результате хлоркальциевого обогащения (КХО) содержит 59–62 % Mn, 0,1–0,3 % SiO₂, 0,1–0,2 % Fe, 0,004–0,009 % P, S – следы.

Сложность использования полученного концентрата для внепечного процесса выплавки марганца металлического алюминотермическим способом заключается в том, что тепла, выделившегося в ходе реакции восстановления недостаточно для обеспечения эффективного разделения металла и шлака.

Это связано с тем, что марганец в концентрате химического обогащения по данным рентгенофазового анализа представлен в виде Mn₃O₄ (табл. 1). Алюминотермический процесс восстановления Mn₃O₄ можно описать реакцией



Для получения жидкоподвижного шлака и снижения температуры плавления шлака в шихту необходимо вводить флюс. В качестве флюса целесообразно использовать известь, тогда в общем виде процесс можно представить реакцией



Тепловые расчеты показали, что удельный тепловой эффект не превышает 1900 кДж/кг шихты.

Для повышения термичности процесса необходимо либо подводить тепло, используя электропечной агрегат или предварительный подогрев шихты, либо ввести в шихту высшие оксиды марганца Mn_2O_3 и MnO_2 .

На кафедре электрометаллургии, стандартизации и сертификации Сибирского государственного индустриального университета была разработана технология выплавки марганца металлического, включающая предварительную подготовку шихтовых материалов.

Mn_3O_4 является наиболее стабильным оксидом. В литературе отсутствуют данные о возможности окисления Mn_3O_4 до Mn_2O_3 или MnO_2 . Получить более высокую окисленность марганца возможно при получении синтетических материалов CaMnO_3 или CaMn_2O_4 [8]. Известна технология синтеза марганецсодержащего монофазного материала CaMn_2O_4 из концентрата химического обогащения [9].

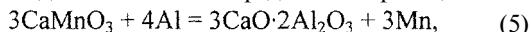
Однако при внепечной плавке для обеспечения тепловых условий процесса целесообразно использовать соединение CaMnO_3 , в котором марганец имеет высшую окисленность. Исследования, проведенные на дериватографе, позволили определить технические параметры получения монофазного синтетического материала CaMnO_3 : температуру, время синтеза, соотношение концентрата химического обогащения и извести. Термохимическим синтезом был получен материал, рентгенофазовый состав которого представлен в табл. 2.

Таблица 2

Результаты рентгенофазового анализа синтезированного материала

№ пробы	Материал	Фазовый состав
1	Известь	Много: известь CaO Присутствует: портланд Ca(OH) ₂ Кальцит CaCO ₃
2	Концентрат химического обогащения	Много: гаусманит Mn_3O_4
3	Синтезированный материал	Много: CaMnO_3 Присутствует: немного марокита CaMn_2O_4

Восстановление марганца алюминием из синтезированного материала сопровождается значительным выделением тепла и представлено реакцией



образовавшийся Al_2O_3 взаимодействует с CaO с образованием легкоплавкого алюмината. Следовательно, в ходе восстановления потери марганца теоретически могут быть сведены к минимальным.

На практике синтезированный материал использовали для выплавки марганца металлического. Шихта состояла из концентрата химического обогащения, продуктов синтеза и алюминиевого порошка. Плавку вели в горне с верхним запалом. В результате был получен металл с содержанием марганца 98,9 %, извлечение марганца составило 83,9 % при полезном использовании алюминия 94–96 %.

Литература

1. Сутырин Ю.Е. Рентабельные марганцевые ферросплавы из российского сырья // Национальная металлургия. - 2002. - №11. - С. 31-33.
2. Федоров Ю.О. Опыт и практика рентгено-радиометрического обогащения марганцевых руд // Состояние марганцево-рудной базы России и вопросы обеспечения промышленности марганцем: Сб. науч. тр. - 2001. - С 123-131.
3. Пат. РФ № 2038396. Способ химического обогащения окисных марганцевых руд / Н.В. Толстогузов, О. И. Нохрина, И.Д. Рожихина и др. - №93018576; опубл. 27.06.95. - Б.И. № 18.
4. Пат. РФ № 2057195. Способ извлечения марганца из отходов производства / Н.В. Толстогузов, О. И. Нохрина, И.Д. Рожихина и др. - №93011890; заявл. 05.03.93; опубл. 27.03.96. - Б.И. №10.
5. Толстогузов Н.В. Теоретические основы восстановления марганца, кремния и примесей при плавке ферромарганца и силикомарганца. - Новокузнецк: СМИ, 1991. - 126 с, ил.
6. Нохрина О.И., Рожихина И.Д. Подготовка и исследование марганцевых руд для легирования стали марганцем в ковше // Сб. тр. VI конгресса сталеплавателей. - Череповец, 1999. - С. 25-27.
7. Нохрина О.И., Рожихина И.Д. Изучение процесса получения марганца металлического из марганцевых руд Усинского месторождения // Тр. междунар. науч.-практ. конф. «Актуальные проблемы электрометаллургии, сварки, качества». - Новокузнецк: СибГИУ, 2006. - С. 65-67.
8. Гасик М.И. Марганец. - М.: Металлургия, 1992. - 608 с.
9. Подготовка материалов для прямого легирования стали марганцем / Н.В. Толстогузов, О.И. Нохрина, И.Е. Прошунин и др. // Сталь. — 1997. - № 10. - С. 25-27.