

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт Metallургии и промышленной инженерии

Кафедра Metallургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

Кенжалы Әділет Қанатұлы

Исследование восстановительного обжига марганцевой руды месторождения
«Карамола»

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

специальность 5В070900 – Metallургия

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

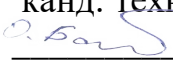
Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Институт Metallургии и промышленной инженерии

Кафедра Metallургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующая кафедрой МПТ и ТСМ
ассоц. проф., доктор Ph.D.,
канд. технических наук

 Чепуштанова Т.А.

“ _____ ” _____ 2021 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

на тему: " Исследование восстановительного обжига марганцевой руды
месторождения «Карамола»

по специальности 5В070900 – Metallургия

Выполнил

Кенжалы Ә.Қ.

Научный руководитель
ассоц. проф., канд. техн. наук

_____ Гусейнова Г.Д

“ _____ ” _____ 2021 г

Алматы 2021

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева


Институт Metallургии и промышленной инженерии

Кафедра Metallургических процессов, теплотехники и технологии
специальных материалов

5B070900 – Metallургия

УТВЕРЖДАЮ

Заведующая кафедрой МПТ и ТСМ
ассоц. проф., доктор Ph.D.,
канд. техн. наук

 Чепуштанова Т.А.

“ ___ ” _____ 2021 г.

ЗАДАНИЕ

на выполнение дипломной работы

Обучающемуся Кенжалы Әділет Қанатұлы

Тема: Исследование восстановительного обжига марганцевой руды месторождения «Карамола».

Утверждена приказом Ректора Университета № 2131–б от «24» ноября 2020 г.

Срок сдачи законченной работы: «30» мая 2021 г.

Исходные данные к дипломной работе: марганцевосодержащая руда, лабораторное оборудование, оксиды марганца, фазовый анализ.

Краткое содержание дипломной работы:

а) характеристика марганцевой руды;

б) фазовый анализ, химический состав марганцевой руды, технологическая схема и методика эксперимента;

в) Результаты по восстановительному обжигу марганцевой руды;

г) разработка математической модели и оптимизация процесса восстановительного обжига;

д) экономическая часть, безопасность и охрана труда в лаборатории.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей): представлены ___ слайдов презентации работы



Рекомендуемая основная литература: 12 наименований.

ГРАФИК
подготовки дипломной работы


Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Введение	5.02.2021 г.	
Критический обзор	12.03.2021 г.	
Экспериментальная часть	30.04.2021 г.	
Экономическая часть	07.05.2021 г.	
Безопасность и охрана труда	14.05.2021 г.	
Заключение	21.05.2021 г.	
Нормоконтроль	31.05.2021 г.	

Подписи

консультантов и нормоконтролера на законченную дипломную работу
с указанием относящихся к ним разделов работы

Наименования разделов	Консультанты И.О.Ф (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Введение	канд. техн. наук, ассоц. проф. Г.Д. Гусейнова		
Критический обзор	канд. техн. наук, ассоц. проф. Г.Д. Гусейнова		
Экспериментальная часть	канд. техн. наук, ассоц. проф. Г.Д. Гусейнова		
Экономическая часть	канд. техн. наук, ассоц. проф. Г.Д. Гусейнова		
Безопасность и охрана труда	канд. техн. наук, ассоц. проф. Г.Д. Гусейнова		
Заключение	канд. техн. наук, ассоц. проф. Г.Д. Гусейнова		
Нормконтролер	канд. техн. наук С.С.Коныратбекова	05.06.2021 г.	

Научный руководитель  Г. Д. Гусейнова
подпись

Задание принял к исполнению обучающийся  Кенжалы Э.
подпись

Дата «24» ноября 2020 г.

АНДАТПА

Дипломдық жұмыс тапсырмадан, кіріспеден, әдебиетке сыни шолудан, эксперименттік бөлімнен, еңбек қауіпсіздігі және еңбекті қорғау бөлімінің экономикалық бөлігінен, қорытындыдан, пайдаланылған әдебиеттер тізімінен және екі қосымшадан тұрады.

Жұмыс компьютерлік жиынтықтың 41 бетінде ұсынылған, 6 сурет, 12 кесте бар. Пайдаланылған әдебиеттер тізімі 12 атаудан тұрады.

Жұмыстың мақсаты-"Қарамола"кен орнының марганец кенін қалпына келтіру күйдіруін зерттеу.

Зерттеу нысаны: "Қарамола" кен орнының марганец кені.

Жұмыста "Қарамола"кен орнының марганец кенін химиялық, фазалық, спектрлік талдау нәтижелері ұсынылған. Тотықсыздандырғыш ретінде марганец кені массасының тиісінше 8,0 және 10,0 % мөлшерінде ағаш және ұзын жалынды Шұбаркөл көмірі сыналды. Көмірдің химиялық құрамы анықталды. Марганец кенін қалпына келтіріп күйдірудің 16 тәжірибесінің нәтижелері алынды. Mn (IV)-ден Mn (II)-ге дейін қалпына келтірудің максималды пайызы 85 % құрайды.

Қалпына келтіру атысының математикалық моделі жасалды. Зерттелетін процесті оңтайландыру бағдарламасын және DELPHI 7.0 бағдарламалау тілін қолдана отырып, алынған математикалық модель негізінде., оны оңтайландыру жүргізілді және қалпына келтіру күйдіруді жүргізудің оңтайлы шарттары алынды: күйдіру температурасы (X_1) 800 °C; күйдіру уақыты (X_2) 120 минут; кеннің қатынасы : көмір (X_3) 500:50.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа состоит из задания, введения, критического обзора литературы, экспериментальной части, экономической части раздела по безопасности и охране труда, заключения, списка использованной литературы и двух приложений.

Работа представлена на 41 странице компьютерного набора, содержит 6 рисунков, 12 таблиц. Список использованной литературы состоит из 12 наименований.

Цель работы – исследование восстановительного обжига марганцевой руды месторождения «Карамола».

Объект исследования: марганцевая руды месторождения «Карамола».

В работе представлены результаты химического, фазового, спектрального анализа марганцевой руды месторождения «Карамола». В качестве восстановителей были испытаны древесный и длиннопламенный Шубаркульский уголь в количестве 8,0 и 10,0 % от массы марганцевой руды соответственно. Определен химический состав угля. Получены результаты 16-ти опытов восстановительного обжига марганцевой руды. Максимальный процент восстановления от Mn (IV) до Mn (II) составляет 85 %.

Разработана математическая модель восстановительного обжига. На основе полученной математической модели, используя программу оптимизации исследуемого технологического процесса и язык программирования DELPHI 7.0., проведена его оптимизация и получены оптимальные условия проведения восстановительного обжига: температура обжига (X_1) 800 °C; время обжига (X_2) 120 минут; соотношение руда: уголь (X_3) 500:50.

ANNOTATION

The thesis consists of a task, an introduction, a critical review of the literature, an experimental part, the economic part of the section on occupational safety and health, a conclusion, a list of references and two appendices.

The work is presented on 41 pages of a computer set, contains 6 figures, 12 tables. The list of references consists of 12 titles.

The aim of the work is to study the reduction roasting of manganese ore from the Karamola deposit.

Object of research: manganese ore of the Karamola deposit.

The paper presents the results of chemical, phase, and spectral analysis of manganese ore from the Karamola deposit. Wood and long-flame Shubarkul coal in the amount of 8,0 and 10,0 % of the mass of manganese ore, respectively, were tested as reducing agents. The chemical composition of coal is determined. The results of 16 experiments of reducing roasting of manganese ore were obtained. The maximum recovery rate from Mn (IV) to Mn (II) is 85 %.

A mathematical model of restorative roasting is developed. On the basis of the obtained mathematical model, using the optimization program of the studied technological process and the programming language DELPHI 7.0., its optimization was carried out and the optimal conditions for the reduction firing were obtained: the firing temperature (X_1) 800 °C; the firing time (X_2) 120 minutes; the ore : coal ratio (X_3) 500:50.

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	9
1	Критический обзор	11
2	Экспериментальная часть	11
2.1	Минералогическая характеристика марганцевой руды месторождения «Карамола»	16
2.2	Фазовый анализ и его результаты	20
2.3	Химический состав марганцевой руды	21
2.4	Технологическая схема и методика эксперимента	23
2.5	Результаты по восстановительному обжигу марганцевой руды	26
2.6	Разработка математической модели и оптимизация процесса восстановительного обжига $Mn(IV)$ до $Mn(II)$	27
3	Экономическая часть	34
4	Безопасность и охрана труда	36
	Заключение	39
	Список использованной литературы	40
	Приложение А	41
	Приложение Б	42

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние научно-технической проблемы. В настоящее время горно-металлургический комплекс является одной из базовых отраслей промышленности Республики Казахстан, играющей важную роль в формировании макроэкономических показателей страны. От того, как в дальнейшем станет развиваться данный комплекс, будет зависеть поступательное развитие национальной экономики в целом.

В современных условиях основной целью индустриальной политики Казахстана является создание максимального сбалансированного промышленного (индустриально-инновационного) комплекса, способного удовлетворять потребности внутреннего рынка конкурентоспособной продукцией, постоянно наращивать экспортный потенциал за счет продукции высокой степени переработки. Для достижения этой цели очень важно обеспечить рациональное использование минерально-энергетических ресурсов, способствовать организации высоких технологических укладов во всех отраслях промышленности, содействовать технологической кооперации и развитию высокотехнологических производств.

Черная металлургия-сравнительно молодая отрасль тяжелой промышленности Казахстана. Она появилась лишь в годы второй мировой войны и в настоящее время представлена предприятиями полного и неполного цикла производства. Они дают чугун, сталь, изделия проката и ферросплавы. В республике имеются крупные разведанные запасы высококачественных марганцевых руд. Производство марганцевых ферросплавов в республике станет одной из перспективных экспортных отраслей.

Актуальность работы. Марганцевое сырье относится к группе полезных ископаемых, имеющих важное стратегическое значение. Казахстан, где в подтвержденных запасах сосредоточено около 70 % некондиционных железомарганцевых руд, до настоящего времени вынужден использовать только легкообогатимые окисленные марганцевые руды. Вовлечение в металлургический передел железомарганцевых руд как качественно нового сырья для производства марганцевых сплавов является наиболее актуальным в ферросплавной промышленности. В настоящее время в связи с ограниченностью запасов высококачественных марганцевых руд Казахстана (около 10 % руд содержат более 30 % Mn) и растущей потребностью в металлургии все большее значение придается использованию огромных запасов в Казахстане бедных железомарганцевых руд. В этой связи, разработка марганцевых руд месторождения «Карамола», содержащих около 26 % марганца является перспективной и экономически выгодной.

Цель работы – изучение обжига марганцевой руды и исследование восстановительного обжига марганцевой руды месторождения «Карамола».

Объект исследования: марганцевая руды месторождения «Карамола».

Задачи работы:

- произвести литературный анализ существующих в настоящее время способов получения марганца;
- провести физико-химические исследования процесса обжига марганцевой руды;
- разработать математическую модель обжига и на ее основе провести оптимизацию процесса.;

Теоретической основой исследования послужили труды зарубежных авторов по данной теме, патентный поиск, материалы международных конференций.

Методологическая основа – химический, полуколичественный спектральный анализы, метод полного факторного эксперимента (ПФЭ), критерии Стьюдента и Фишера.

Практическая база написания – кафедра «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» Satbayev University.

Обоснованием для написания работы послужили выполненные дипломантом эксперименты и лабораторные испытания, которые показали возможность восстановительного обжига марганцевой руды. Максимальный процент восстановления Mn (IV) до Mn (II) – 85 %.

1 Критический обзор

В чистом виде марганец (Mn) представляет блестящий металл, серостального цвета, большой твердости. Он гораздо тверже железа и царапает стекло и закаленную сталь. Удельный вес Mn-7,4; температура плавления 1260 °С. По своим химическим свойствам марганец сходен с железом, никелем и кобальтом. По природе марганец имеет сходства с тремя металлами, это говорит что марганец имеет популярность во многих промышленных целях. В самородном виде марганец в природе не встречается. В земную кору марганец входит в виде соединений с кислородом (окислы), с углеродом (карбонаты) и кремнием (силикаты), по степени распространенности марганец занимает значительное место, хотя в земной коре его содержание в 56 раз ниже, чем содержание железа [1].

Марганец входит в очень многие минеральные виды (свыше 100), на которых в качестве марганцевой руды наибольшее значение имеют пиролюзит, манганит, браунит в псиломелан, принадлежащие к окислам. Из карбонатов имеет значение родохрозит, из силикатов - родонит (орлец). Обычно месторождения марганца образуются из нескольких видов марганцевых руд [2]. Содержание Mn в марганцевых рудах колеблется от 5 % до 56 %, содержание железа доходит до 40 %, кремнезема - до 30 %, содержание глинозема-до 10 %. Содержание серы незначительно, меньше 0,03 %. Фосфор встречается довольно часто: содержание его в рудах колеблется от 0,1 - до 1 %. Марганцевые руды обычно содержат много влаги - 10 % и более. В отношении физических свойств родонит и псиломелан представляют собой плотные твердые породы; пиролюзит обычно относят к мягким [3]. Общепринятой классификации марганцевых руд нет. В основу классификации кладется содержание Mn и железа, при этом к марганцевым рудам относятся руды с содержанием Mn не менее 35 % и с содержанием железа не более 10 %. К железо-марганцевым рудам относятся руды с содержанием Mn от 10 % до 30 % и с содержанием железа не более 30 %. К марганцево-железным обычно относят руды с содержанием Mn от 5 % до 10 % и с содержанием железа более 30 %. Руды с содержанием железа более 30 % и содержащие Mn менее 5 % обычно относятся к категории железных руд [4].

Промышленное значение отдельных типов месторождений различно. Важнейшими являются осадочные месторождения. К ним относятся месторождения: Чиатурское и Никопольское. Из месторождений, образовавшихся путем выветривания, следует назвать месторождения Британской Индии, Бразилии и Западной Африки. К этой же группе относятся месторождения, часто образующие гнезда неправильных очертаний [5]. Руды этих месторождений чаще всего железо-марганцевые либо марганцево-железные. К этому типу относятся Рейнские месторождения в Германии и некоторые месторождения в Европе. Из месторождений, образовавшихся путем замещения марганцем других пород, нужно назвать месторождение Гуэльва в Испании и железо-марганцевые месторождения Синайского полуострова.

Кроме того нужно отметить в Азии месторождение цинково-марганцевых руд, которые во время войны получили промышленное значение [6].

Марганец применяется в металлургии, химической промышленности, стекольной, фарфоровой, красочной, электротехнической, фармацевтической, и наконец в самое последнее время, пока еще в виде опыта, марганец начинают применять в виде удобрения. Из всех вышеперечисленных областей применения марганца важнейшее место занимает черная металлургия: железоделательной и стальной промышленностью поглощается не менее 90 % всего добываемого в мире марганца [7]. Марганец применяется во всех стадиях производства железа. Образующаяся в доменном процессе закись марганца легко переходит в шлак, который делается от этого более жидким и легкоплавким. Далее марганец обладает способностью освободить металл от серы (сульфит марганца), который также легко шлакуется, что происходит по реакции:



Этот процесс обычно происходит уже в миксере, где отстаивается чугун и где образующийся сернистый шлак, плавающий на поверхности, легко отделяется от основной массы чугуна [8]. Кроме того присутствие марганца в готовом чугуне, как литейном, так и передельном, считается весьма полезным, в особенности в чугунах, предназначенных для передела основным процессом. Потребляется марганец в доменном процессе в виде руды. Обычно применяются бедные руды-железо-марганцевые или марганцево-железные. В странах, где собственных бедных марганцевых руд нет, в доменную шихту добавляется зачастую высокопроцентная руда (такие страны как Франция и Бельгия). Однако применение собственно марганцевых руд (с содержанием марганца больше 35 %) в доменном процессе вышеуказанным способом играет незначительную роль в мировом потреблении [9].

В процессе передела чугуна в сталь или железо используется раскислительное свойство марганца. Процесс передела чугуна в сталь сводится к тому, что в течение его чугун, являющийся исходным сырьем, очищается от ряда примесей, являющихся посторонними для готового продукта - стали. Удалению подлежат прежде всего углерод, кремний, сера и фосфор. При этом освобождение от примесей происходит путем окисления их кислородом, который вводится в шихту в виде окалина железной или марганцевой руды (мартен - электрические печи), либо струей воздуха при работе в бессемеровском или томасовском конвертере [10].

Процесс передела - окисление примесей - очень трудно поддается регулированию. Обычно не удается, окислив ненужные примеси, на этом остановиться. Автоматически всегда вводится излишнее количество кислорода. Последний, соединяясь с железом, образует закись железа, которая растворяется в ванне. От этой закиси и должен освободить ванну марганец, так как сталь даже с незначительным содержанием кислорода является

красноломкой, то есть не поддается ковке и даже в холодном состоянии сохраняет ряд пороков. При введении в ванну марганца происходит реакция по формуле



железо восстанавливается из закиси, а образующаяся окись марганца переходит в шлак.

Кроме того присутствие марганца освобождает ванну от серы, оставшейся в результате доменного процесса или внесенной в ванну каменноугольным газом (мартеновский процесс). В процессе передела марганец вводится в ванну не в виде руды, как в доменном процессе, а в виде специальных сплавов с высоким содержанием марганца, из которых главными являются ферро-марганец, шпигель, или зеркальный чугун, силико-марганец и др. Обычный состав этих сплавов приводится в следующей таблице 1:

Таблица 1 – Химический состав главнейших марганцевых сплавов

Вещества	Mn	Fe	C	Si	P
Ферро-марганец	50-82	40-8	5-7	1,5-0,5	-
Зеркальный чугун (шпигель)	8-35	85-60	4-5	1,0	-
Силико-марганец	55-75	20-5	0,4-1,25	26-18	-
Силико-шпигель	18-30	69-63	1,0	12-6	-
Фосфор-марганец	65	7	2	1	25
Купро-марганец	25-30	5-1	-	-	-

Выбор того или иного сплава определяется целым рядом условий: составом ванны, ходом процесса, а также заданным химическим составом конечного продукта. Выплавка специальных марганцевых сплавов (чугунов) происходит либо доменным либо электрическим способом. Для выплавки высокомарганцевых чугунов требуется чрезвычайно высокая температура. При такой температуре марганец летуч и в значительной мере испаряется. Поэтому в готовый сплав переходит не более 80 %, а чаще и меньше, взятого печью марганца. Условиями, благоприятствующими ходу плавки на высокомарганцевые чугуны, являются: высокий нагрев дутья, основные шлаки, усиленный расход горючего, богатство руды марганцем-не ниже 50 %, низкое содержание железа и низкое содержание кремнезема. Кроме того чрезвычайно важно отсутствие в руде фосфора, он во время доменного процесса почти целиком переходит в готовый сплав. Если учесть, что марганцевые сплавы присаживаются в уже очищенную ванну, станет понятным, что фосфор руды таким образом окажется введенным в готовую сталь, чем в значительной степени обесмысливается весь процесс передела, т. к. в готовой стали фосфор является едва ли не вреднейшей примесью. Марганец обладает также

свойством придавать стали, при известном его содержании в готовом продукте, значительную твердость, а также вязкость и тягучесть. Сталь, содержащая свыше 2 % Mn, слишком хрупка и к употреблению почти непригодна. Однако при дальнейшем увеличении содержания Mn от 7 % до 20 % (обычно 12-14 %) получается весьма ценный продукт, так называемая сталь Гадфильда. Благодаря большой твердости и вязкости такая сталь применяется для выделки железнодорожных колес, стрелок, дробилок, шариковых мельниц, гусеничных передач, экскаваторных ковшей и т. д. Сталь Гадфильда применяется всюду, где требуется большое сопротивление на изнашивание путем ударов, толчков и т. д. Изделия из такой стали выдерживают в 10 раз больший срок службы, чем изделия из обычной стали. Производство стали Гадфильда происходит обычно либо путем смешивания жидкой стали в ковше с жидким же ферро-марганцем либо ферро-марганец вводится в твердом состоянии непосредственно в печь. Кроме стали Гадфильда марганец в различных количествах входит в большинство специальных стальных составов, в частности в состав военных сортов стали, идущих на изготовление оружейных жерл, кожухов, броневых плит [11].

Применение марганцевой руды в цветной металлургии чрезвычайно ограничено. Наибольшее распространение имеет сплав с содержанием 70 % меди, 25-30 % марганца и 5,1 % железа, так называемый купро-марганец. Кроме того в незначительных количествах марганец входит в ряд специальных медных сплавов (дельта-металл), так как он увеличивает сопротивление меди на разрыв. В частности отметим марганцевистую бронзу, идущую на изготовление паровых гребных винтов. В химической промышленности марганцевая руда раньше потреблялась для добывания хлора и кислорода, в настоящее время благодаря открытию других способов (электролиз) применение марганца в этой области потеряло свое значение. В настоящее время в химической промышленности марганец применяется для изготовления марганцево-калиевой соли KMnO_4 , являющейся важным средством для дезинфекции. Кроме того большое значение имеет гидрат окиси марганца $\text{Mn}(\text{OH})_2$, который применяется в текстильной промышленности в качестве коричневой краски в ситцепечатании. В красочной промышленности марганец применяется как сикатиф в олифах. В фарфоро-фаянсовой промышленности он употребляется для цветной глазури и как коричневая краска при производстве глиняных изделий. В стекольной промышленности он употребляется для обесцвечивания зеленоватого стекла, а также для окрашивания. Очень важное значение имеет марганец в электротехнической промышленности, где он употребляется для производства сухих батарей. Для этих целей потребляется весьма значительное количество марганца. Так например в одних только Соединенных Штатах было произведено в 1 925 500 млн. сухих батарей, а в 1927 было потреблено 77 тысяч тонн химической руды. В батареи обычно идет смесь высокопроцентной руды (пиролюзит- Mn_2O_2) с очищенной окисью марганца (MnO_2). Наконец должно указать новую область применения марганца как удобрения, открывающую неограниченные возможности для его

применения. Присутствие его очевидно усиливает процессы связывания азота. Опыты подобного рода в довольно широких размерах были произведены во Флориде, где дали блестящие результаты. Марганец применялся в виде сульфата марганца как добавок (1-4 % по весу) к сложным азотно-фосфористым удобрениям на сильно известковых почвах. Марганцевые руды, предназначенные для потребления металлургии, должны прежде всего быть достаточно крупнозернистыми (желательно кусковатыми). Руды, потребляемые в доменном процессе, не должны быть обязательно высокопроцентными. При сделках на железо-марганцевые и марганцево-железные руды обычно оплачивается как содержание Mn, так и содержание железа.

Для выплавки специальных ферросплавов, в особенности высокопроцентного ферро-марганца, требуются высокопроцентные руды, которые носят даже специальное название-«ferro-grade» руд. Таковыми обычно считаются руды, содержащие не менее 50 % Mn. Кроме того естественно марганцевая руда для металлургии должна быть свободна от всякого рода вредных примесей, в частности — фосфора.

Максимально допустимый процент содержания отдельных примесей ориентировочно следующий: кремния не более 8 %, железа не больше 5 %, фосфора не более 0,2 %. В химической промышленности употребляются руды с особенно высоким содержанием перекиси марганца. Обычно процент содержания перекиси марганца не ниже 78-80. Обязательно отсутствие закиси железа, глинозема, мышьяка и т. д.

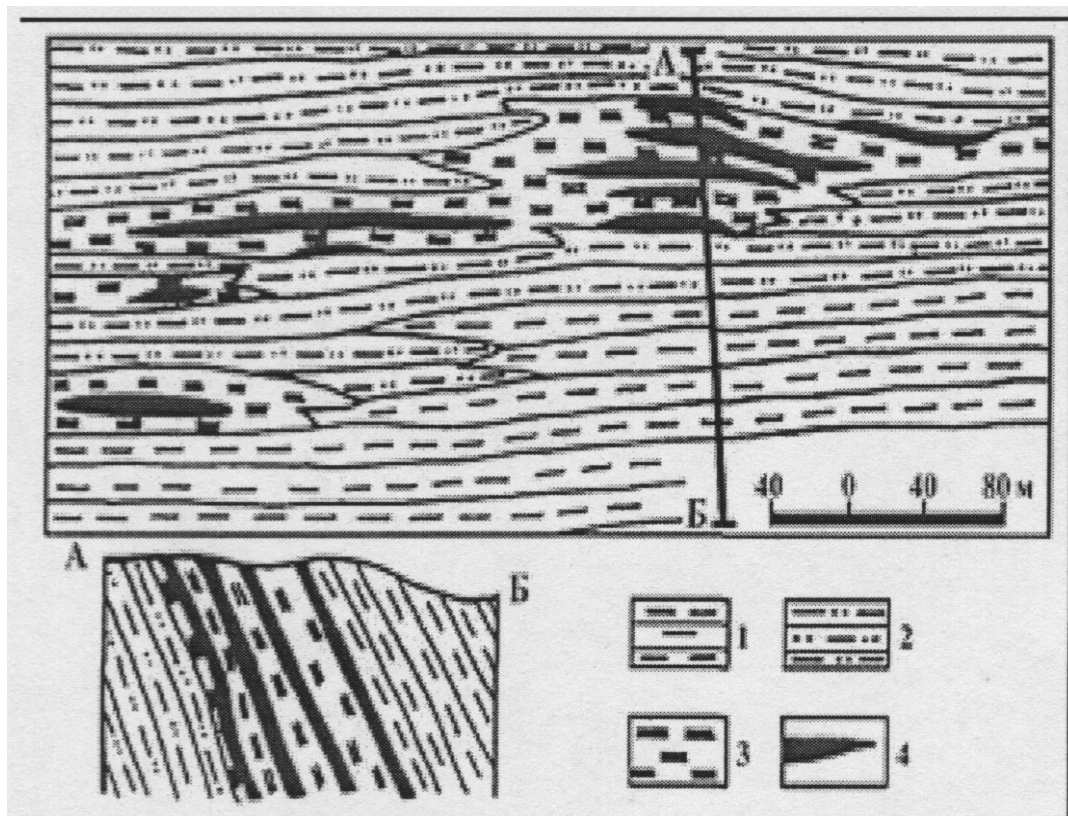
Выводы: анализ научно-технической и патентной литературы показал, что эффективное развитие сырьевой базы месторождений марганцевых руд позволит решить проблему обеспечения марганцевыми сплавами промышленность Казахстана. Проведенный аналитический обзор запасов марганцевых руд показал, что для обеспечения сырьем марганцевую ферросплавную отрасль, в первую очередь, необходимо направить исследования на создание эффективных технологий металлургических переделов.

2 Экспериментальная часть

2.1 Минералогическая характеристика марганцевой руды месторождения «Карамола»

Месторождение «Карамола» находится в Алакульском районе Алматинской области, в восточной части Джунгарского Алатау, в 19 км на юго-восток от села Дзержинское, в 2-2,5 км на юго-запад от поселка Джаунгер (Карамола), в междуречье Джаманты II и Карамола. Месторождение приурочено к северному крылу Жунжурукской синклинали, осложняющей Лепсинский синклинорий. Участок месторождения (рисунок 1) сложен кремнистыми отложениями. Нижняя часть представлена темно-серыми кремнистыми алевролитами с тонкими прослойками (до 5 см) туфопесчаников. Выше согласно залегают тонкослоистые кремнистые сланцы (алевролиты) серого и зеленовато-серого цвета с горизонтами яшмовидных пород, содержащих прослой сургучно-красных, зеленых и пятнистых яшм. Общее простирание пород субширотное, падение крутое моноклиналиное на юг под углом 60-70 °С, мощность толщи 350-400 м. Восточнее месторождения яшмы выклиниваются, замещаясь кремнистыми сланцами и алевролитами, а на запад яшмы прослеживаются на большие расстояния. Марганцевые руды приурочены в основном к линзам сургучно-красных яшм мощностью 20-40 м и длиной 50-600 м. Закартировано 23 рудных тела, располагающихся кулисообразно на площади 1500 x 130 м. Рудные тела линзовидно-пластовые, залегают согласно с вмещающими породами. Длина рудных тел от 10 до 160 м (чаще 20-40 м), мощность от 0,4 до 5 м (чаще 1 м). По падению они прослеживаются на 8-10 м, глубже выклиниваются, сменяясь омарганцованными и пиритизированными яшмами. Различаются руды сплошные массивные с содержанием марганца более 18 % (до 45 %) и сетчато-прожилковые в яшмах с содержанием марганца 6-15 %.

Кроме того, выделяются омарганцованные яшмы с содержанием марганца 2-5 %. Между всеми типами руд и оруденелых пород существуют постепенные взаимопереходы. С поверхности руды представлены марганцевыми шляпами. Минералы первичных руд – браунит, гаусманит, менее развиты манганит и псиломелан, встречаются родонит, бустамит, гематит, манга-нокальцит, тефроит. Широко развит кварц. Присутствуют также пирит, золото, халькопирит. Среднее содержание, в %: марганца 26, железа 0,9-1,71, фосфора 0,6, серы 0,41, кварца 53,2 (при колебаниях от 10,82 до 80,46), глинозема 0,44-7,66, оксида титана 0,04-0,16, извести 1-5,72, селена 0,0013, германия 0,0001-0,0014, свинца и цинка до 0,04. Прогнозные запасы при среднем содержании марганца 37,4 %, мощности рудного пласта 5 м, длине по простиранию 600 м, глубине подсчета 200 м и предположении, что рудное тело представляет собой один блок, составляют 449 тонн. Геологические запасы марганцевой руды с содержанием марганца 20 % составляют ориентировочно более 1 млн. т на глубину до 200 м. Район перспективен.



1-кремнистые сланцы; 2-алевролиты с прослоями песчаников, туфопесчаников, яшмоидов; 3-яшмоиды с содержанием марганца до 10 %; 4-марганцевые руды

Рисунок 1 – Месторождение «Карамола»

Проба руды представляет зону выветривания по толще метаморфизованных силикатных черноцветных марганецсодержащих пород. Черного цвета, кусковой материал с размером 70,0 120,0 мм, отдельные куски до 200,0 мм. Куски различаются по степени плотности, что возможно вызовет переизмельчение определенной части вещества при технологическом переделе.

Вмещающая толща представляет собой массивную яшмообразную породу кирпично-красного, красновато-серого, разнообразных оттенков бурого цвета породу, пропитанную кремневыми гелями с образованием пятнистой микротекстуры. Излом угловатый, участками раковинообразный. Местами наблюдается реликтовая слойчатость.

Замещающие растворы носили кремнистый или марганцево-кремнистый характер и окрашивали породу в соответствующий цвет тонкораспыленными в кремневке минеральными микрочастицами: черными-марганец, а красными и рыжими-железо.

Обильно развитая в породе сеть деформаций разрыва и сдавливания пронизывает её многочисленными неравномерно распределенными и ориентированными просечками прозрачного кварца мощностью 1,0-3,0 мм и

отдельными редкими прожилками мощностью до 15,0 мм. Последние местами трансформируются в прослой мощностью в доли мм, площадью до первых десятков мм².

Трещины, в зависимости от степени их раскрытия, выполнены кварцем с подчиненным количеством полевого шпата, практически нацело замещенного скаполитом; выстилаются корочками щеточек кварца и серпентинов (хризотила и офита); агрегативными срастаниями криптозернистого кварца с железо-марганцевыми гидроксидами; иногда отделаны выцветами и дендритами марганцовых оксидов.

В марганцевых прожилках выполнения с раскристаллизованной центральной частью можно наблюдать вкрапления отдельных кубических и пентагондодекаэдрических зерен пирита размером от 0,1 мм до 1,5 мм (при преобладающей величине 0,25-0,6 мм) и гнезда марганцовых минералов величиной 2,0-5,0 мм, приуроченные к областям раздувов и растрескиваний.

Полезное оруденение представлено оксидами марганца, золотом, несколько повышенным содержанием никеля. Первичные кислородсодержащие минералы марганца в пробе практически не сохранились и нацело замещены марганцовыми оксидами.

Оксиды марганца распространены практически по всей массе породы. Представлены раскристаллизованными гелевыми образованиями, сажистыми, скелетными структурами.

Рудные гели пропитывают породу по трещинам, просечкам, пустотам выщелачивания, по порам, плоскостям спайности и двойникования минералов, проникают между чешуйками слоистых минералов и образуют в массе породы самые разнообразные формы: отдельные штрихи, нитевидные просечки, прожилки, каемки, прослойки, гнезда.

Кристаллические и землисто-порошковатые локализуются преимущественно в полостях, а на открытых поверхностях образуют корки, дендритовидные высыпания, налеты.

Марганцовая минерализация пробы представлена минеральными рядами полианита-пиролозита и вада-псиломелана. Минеральные выделения представляют собой образования кристаллические, землистой структуры и смешанные. Гелевые выделения отличаются различной степенью зрелости, переменным химическим составом и несколько отличающимися физическими свойствами. Кристаллические разновидности имеют зернистые, лучистые, пластинчатые структуры, которые перемежаются с сажистыми и скрытокристаллическими массами.

Непосредственно в массе рудовмещающей толщи присутствуют отдельные идиоморфные тетра-и октаэдрические вкрапления марганцовых минералов и сульфидов железа (пирит). Величина вкрапленников от 1,0-2,0 мм до 0,01 мм, преобладают 0,05-0,13 мм.

Содержимое зерен переработано химически и, как правило, вынесено нацело.

Марганецсодержащие зерна из толщи породы первоначально были представлены, предположительно, высокотемпературным твердым раствором, распавшимся на две составляющие, которые в данной пробе выполнены марганцовыми оксидами с несколько отличающимися составами. Предположительный промежуточный состав кристаллических фаз-гаусманит и яacobсит. Последний магнитен, соответственно, магнитна часть оксидов, которые содержат недоокисленные частички его.

Около 9 % от оксидов марганца в пробе приходится на кристаллически-зернистые соединения, 15 % на землистые структуры, а 12 % составляют примазки и налеты.

В пробе наблюдались единичные агрегативно-скелетные образования размером 0,1 мм эвтектоидного типа с вкраплениями пирротина и пентландита $[(Fe,Ni)_9S_8]$ порядка 0,01 мм.

Самородные металлы. Золото образует в пробе отдельные рассеянные вкрапления. Золотинки наблюдались преимущественно в массе скрытокристаллических марганцовых оксидов размером от 0,0005 мм до 0,01 мм. В смешанных выделениях марганцовых оксидов с породообразующими (серпентинами) величиной 0,001 мм. В интерстициях породообразующих минералов 0,001-0,004 мм. По границам породообразующих зерен величиной 0,002-0,004 мм. Свободные до 0,01 мм величиной. Золотины представлены золотом самородным, переотложенным, высокопробным. Формы листоватые, крючковатые, изометрично-комковатые.

Медь самородная наблюдалась в виде включения величиной 0,005-0,03 мм в марганцовом оксиде.

Сульфиды в пробе сохранились лишь в отдельных местах в виде останцов отдельных зерен либо выделений размером до 2,0-3,0 мм и представлены фрагментами зерен пирита, изредка пентландита. Величина идиоморфных вкраплений (пирита, бравоита) в толще 0,03-0,5 мм. Обычно это метазерна частично или полностью окисленные.

Оксиды обычны в выделениях с сохранением формы предшественника. Нередки смешанные по составу марганцово-железистые выделения, однако, отчетливо прослеживается тенденция к образованию собственных минеральных выделений для каждого элемента. Вероятно, они разделены во времени и сульфиды в массе были разрушены еще до появления марганцовых оксидов.

Лепидокрокит и лимонит в совместных с марганцовыми оксидами скрытокристаллических структурах распространены достаточно широко. Собственно лимонитовыми выделениями покрыты поверхности отдельных образцов.

Отдельные зерна *лепидокрокита* образуют точечные выделения величиной в сотые доли мм, а его скрытокристаллическими выделениями выполнены отдельные микроучастки. Отдельные редкие микровыделения образует *лейкоксен*-тонкозернистый агрегат оксидов титана.

В выделениях величиной 0,001-0,002 мм по границам оксидов наблюдались единичные точечные выделения *куприта*.

Опосредованно можно предположить среди исходных кислородсодержащих минералов пробы магнетит, ильменит, титаномагнетит. Последние, видимо, образовывали совместные сростки.

Фосфаты. Хлорапатит присутствует в единичных знаках.

Таким образом:

– Вмещающая толща пробы представлена обильно трещиноватыми яшмовидными образованиями.

– Полезное оруденение имеет простой минеральный состав. Представлено оксидами марганца в кристаллических, скрытокристаллических, порошковатых и дендритовидных структурах. Значительная доля марганца при этом оказывается «размазанной» по породе.

– Попутная минерализация представлена золотом самородным, переотложенным. Однако, его количество характерно только для марганцевой шляпы месторождения и резко сократится в рудном теле.

2.2 Фазовый анализ и его результаты

Количественный элементный химический анализ дает возможность определить содержание элементов в исследуемом веществе, но не позволяет установить, в виде каких химических соединений находятся в данном веществе.

Фазовым анализом называется совокупность физических и химических методов, позволяющих изучить распределение того или иного элемента по компонентам изучаемого продукта. Задачей фазового анализа является определение содержания соединений, имеющих в исследуемом веществе. С помощью фазового анализа можно определить также содержание одного и того же элемента, присутствующего вещества в разной валентной форме. Для разработки правильной схемы обогащения руд или металлургической переработки очень важно знать содержание отдельных соединений ценного металла, а иногда соединений вредных примесей. В процессе флотации кислородные соединения металлов проявляют свойства отличные от свойств сернистых соединений, свойства же различных сернистых соединений также часто, весьма различны. Поэтому для разработки технологической схемы необходимо знать не только суммарное содержание окисленных и сульфидных минералов, но и отдельное содержание окисленных и сернистых соединений.

Фазовый анализ любого вещества должен начинаться с установления его качественного состава. Для этого необходимо перед проведением химического фазового анализа изучить руду (продукт) минерало-петрографическими методами. Результаты гранулометрической

характеристики марганцевой руды месторождения «Карамола» представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Гранулометрическая характеристика марганцевой руды месторождения «Карамола»

Класс, мм	Выход, %	Содержание, %			Распределение, %		
		Mn общ.	Mn	MnO ₂	Mn общ.	Mn	MnO ₂
+1	4,0	16,86	6,64	10,54	4,44	3,30	3,30
-1+0,5	12,0	15,46	6,98	11,08	12,22	10,41	10,40
-0,5+0,35	11,6	15,47	7,26	11,52	11,82	10,47	10,45
-0,35+0,1	32,9	14,92	7,80	12,39	32,34	31,88	31,88
-0,1+0,074	7,6	15,29	7,98	12,69	7,66	7,54	7,55
-0,074+0,044	9,6	15,75	9,03	14,34	9,96	10,77	10,77
-0,044	22,1	14,79	9,34	14,83	21,56	25,63	25,65
Итого	100,0	15,18	8,05	12,79	100,00	100,00	100,00

2.3 Химический состав марганцевой руды

Химический и физико-химический анализ-это область аналитической химии, изучающая состав вещества с использованием химических реакций взаимодействия ионов, атомов и молекул. Возникающее в результате химической реакции свойство- аналитический сигнал является функцией количественного содержания компонента, вступающего в реакцию.

Для методов химического и физико -химического анализа минерального сырья характерны неизбежность предварительного разрушения структуры анализируемого вещества и переводение его компонентов в растворимые или другие соединения.

Методы химического и физико -химического анализа используют четыре последовательные взаимосвязанные операции:

- вскрытие минерального вещества и разложение его на простые соединения;
- маскирование или отделение мешающих элементов;
- измерение аналитического сигнала;
- вычисление содержания определяемого элемента.

Независимо или одновременно проводят операции градуирования и определения величины поправки контрольного опыта.

Современная измерительная аппаратура и методические схемы химического анализа обеспечивают возможность определения концентрации элементов в минеральном сырье в широком диапазоне содержаний и с высокой точностью. Поэтому методы химического и физико-химического анализа можно квалифицировать как универсальные и высокоточные.

Оптический атомный анализ-это физический метод определения элементарного состава вещества по линейчатым электронным спектрам,

испускаемым или поглощаемым внешним электронными оболочками свободных нейтральных атомов или ионов химических элементов. Линейчатый спектр представляет собой фундаментальную характеристику химического элемента, такую же, как атомный номер и атомная масса. Линейчатые спектры, поэтому и называют иначе характеристическими спектрами элементов.

Полуколичественный анализ основан на полном испарении пробы из канала нижнего угольного электрода дуги постоянного или переменного тока, осуществляемом в 2-3 стадии. Недостатком метода является низкая воспроизводимость результатов, неудовлетворяющая, в особенности, требованиям поисковой геохимии.

Приближенно-количественный метод основан на введении в угольную дугу (20-30 А) способом вдувания 100-200 мг. Порошковой пробы за экспозицию 230–40 с. Приближенно-количественный метод автоматизирован (УСА-5, АИ-3 и др.) и приобрел важнейшее значение в поисковой геохимии для металлотрических работ в коренных породах и рыхлых отложениях.

Атомно-абсорбционный анализ с использованием химического пламени в качестве атомизатора-типичный комбинированный метод, в котором многие трудности эмиссионного анализа преодолеваются с помощью химического вскрытия и разложения пробы, а иногда и выделения определяемых элементов в раствор.

В атомно-абсорбционных спектрофотометрах используются лампы с полным катодом, в том числе многоэлементные лампы для определения 3-5 элементов и более. Спектрофотометры позволяют определять до 70 элементов с высокой производительностью измерений-порядка 50-100 за 1 час.

Метод графитовой кюветы отличается тем, что в качестве атомизатора пробы в нем используется специальная печь. Этот метод-микроаналитический, поэтому его результаты в сильной степени зависят от естественной неоднородности материала, хотя погрешности измерения 5–10 % и менее вполне удовлетворительны.

Метод пригоден для полного анализа микрообразцов, например зерен минералов, потому что каждое зерно анализируют только на заданный элемент, расходуя весь материал.

В таблицах 3 и 4 приведены результаты химического и полуколичественного спектрального анализов руды «Карамола».

Таблица 3 – Результаты химического анализа руды «Карамола»

Элементы	Содержание, %	Элементы	Содержание, %
Mn общ.	15,58	Fe	1,24
CaO	1,38	Co	0,004
Mn ⁴⁺	7,77	P	0,051
Ni	0,007	Zn	0,011
SiO ₂	64,72	As	<0,002
Al ₂ O ₃	2,37	MgO	0,50

Таблица 4 – Результаты полуколичественного спектрального анализа руды «Карамола»

Элементы	Содержание, г/т	Элементы	Содержание, г/т
Zn	100	Fe ₂ O ₃	»1
Cu	500	Co	300
Mo	10	P	1500
Pb	15	Ti	50
Ag	1,5	V	30
Sn	7	Mn	»1
Cr	100	Ba	350
Bi	1	As	30
Ni	30	W	20

2.4 Технологическая схема и методика эксперимента

Технологическая схема получения электролитического марганца из руды месторождения «Карамола» представлена на рисунке 2.

Восстановительный обжиг. Для исследований была представлена партия руды месторождения «Карамола» массой около 100 кг крупностью–5,00 мм. Заранее оговаривалась крупность поставляемой на гидрометаллургический передел класса-1,0 мм, однако содержание фракции-5,0+1,0 мм составило до 16,4 %.

Химический состав марганцевой руды, отправленной на восстановительный обжиг приведен в таблице 5.

Таблица 5 – Химический состав марганцевой руды в %

Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe	Zn	Co	Ni	P
15,33- 15,85	60,54- 64,74	2,29- 2,41	1,38- 1,81	0,5	1,24- 1,4	0,004- 0,006	0,004- 0,006	0,007- 0,012	0,051- 0,056

По химическому составу фракции практически идентичны, т.е. обогащение в зависимости от тонины помола не происходит.

В качестве восстановителя опробованы древесный и длиннопламенный шубаркульский уголь, в количествах соответственно 8,0 и 10,0 % от массы марганцевой руды.

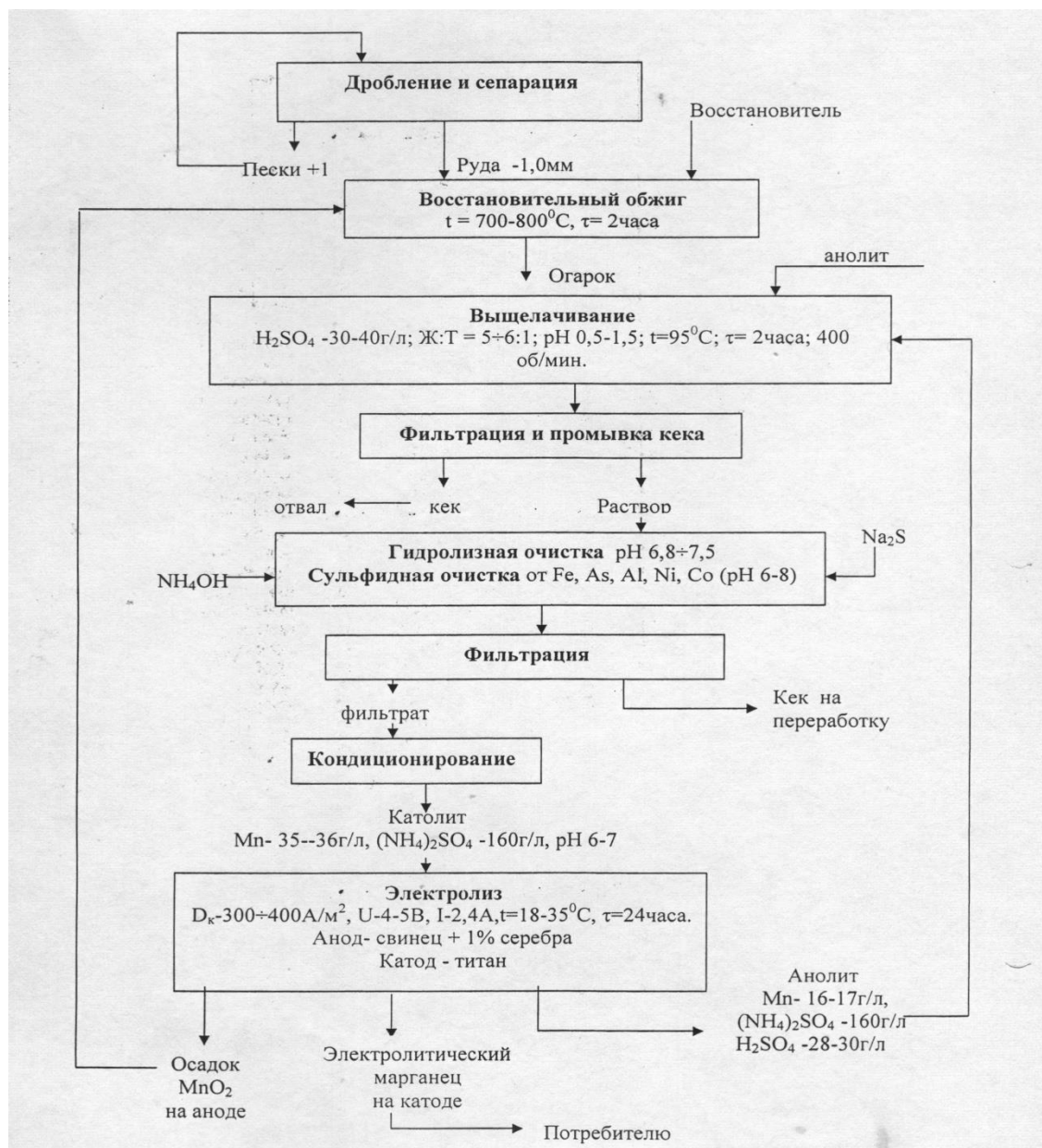


Рисунок 2 – Технологическая схема получения электролитического марганца из руды месторождения «Карамола»

Химический состав угля приведен в таблице 6.

Таблица 6 – Химический состав шубаркульского угля в %

С	S	A	H	O	W	V	N	P
69,52	0,4	7,1	4,6	1,2	12,1	3,85	1,2	0,021

аве
ску руды с молотым углем тщательно смешивали в фарфоровой ступке и загружали в муфельную печь «Nabertherm», максимальная температура 1000 °С. (рисунок 3 и 4).



Рисунок 3 – Муфельная печь «Nabertherm»

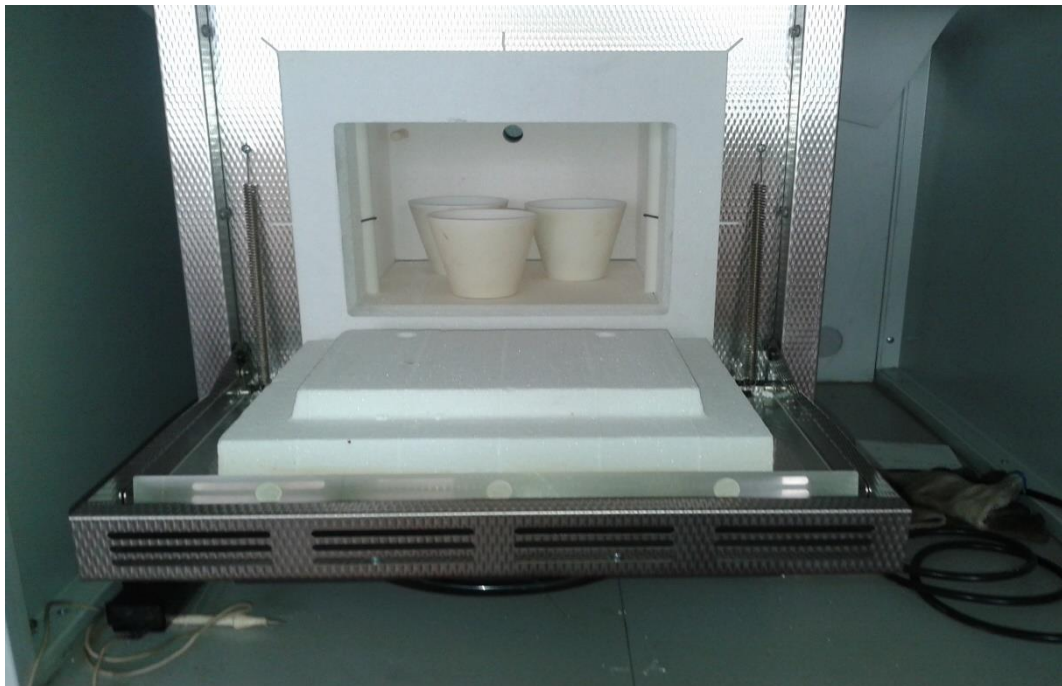


Рисунок 4 – Тигли с образцами руды, помещенные в печь

Температура обжига варьировалась в интервале 600-1000 °С, время выдержки при фиксированной температуре 60-120 минут, продолжительность разогрева до задаваемой температуры во всех опытах была одинаковой. Сверху тигель с шихтой закрывался крышкой из спеченного кокса, что обеспечивало восстановительные условия в течение всего опыта.

2.5 Результаты по восстановительному обжигу марганцевой руды

Полные результаты экспериментов приведены в таблице 7.

Таблица 2 – Результаты экспериментов восстановительного обжига марганцевой руды.

№	Шифр	Загружено			Т, °С	Время нагрева, ч	Время выдержки, ч	Огарок, г	Потери, %	Содержание		Извлечение в раствор в %
		Фракция руды	Масса руды, г	Восстановитель, г						Mn общ	Mn ⁴⁺	
1	OMn1	0,07	150	10	800	2	-	141,78	11	16,61	4,31	52
2	OMn2	0,07	150	10	800	3	-	141,78	11	16,61	4,93	49
3	OMn3	0,07	300	30	600	1	-	24,97	15	-	-	51
4	OMn3.1	тонко	25	2	600	1	-	24,97	7	16,61	1,43	-
5	OMn3.2	тонко	25	2,5	600	1	-	24,97	11	16,61	1,91	-
6	OMn4	-5	300	45	600	1	-	284,7	13	-	-	62
7	OMn4.1	-5	450	40	1000	1	-	484,72	7	-	-	77
8	OMn5	-5	400	40	1000	1	-	388,27	11	-	-	87
9	OMn6	-5	400	35	800	1	-	399,61	9	16,61	0,48	88
10	OMn7	-5	350	35	700	1	-	Не измеряли				
11	OMn8	-5	350	45	900	1	-	347,13	9	16,61	0,27	93
12	OMn9	-5	450	50	600	3	-	456,14	7	15,08	0,14	74
13	OMn9.1	-5	500	50	600	3	-	504,9	8	-	-	84
14	OMn10	-0,5	500	50	600	1	1,5	505,87	118	-	-	80
15	OMn11	-0,5	500	50	1000	2	2,91	496,61	9	-	-	80
16	OMn12	-0,5	500	50	800	2	0,25	496,61	9	15,83	0,14	-
17	OMn13	-0,5	500	50	600	2	1,5	496,61	9	17,47	1,3	-
18	OMn14	-1	500	50	800	2	-	496,61	9	14,76	-	-
19	OMn15	-1	500	50	800	2	1,33	496,61	9	-	-	82
20	OMn16	-1	500	50	800	2	0,83	496,61	9	14,7	-	-
21	OMn17	-1	500	50	800	2	2,33	497,42	9	15,13	-	-
22	OMn18	-1	500	50	800	2	0,58	497,12	9	-	-	-
23	OMn19	-1	500	50	800	2	1,58	497,42	9	-	-	-
24	OMn20	-1	500	50	800	2	0,41	497,12	9	-	-	80
25	OMn21	-1	500	50	800	2	1,41	497,42	9	-	-	83
26	OMn22	-1	500	50	800	2	2,08	497,12	9	-	-	-
27	OMn23	-1	500	50	800	2	2,91	497,42	9	-	-	-
28	OMn24	-1	500	50	800	2	2,41	497,12	9	-	-	-
29	OMn25	-1	500	50	800	2	2,5	497,42	9	-	-	-
30	OMn26	-1	500	50	800	2	2,91	497,12	9	-	-	80
31	OMn27	-1	500	50	800	2	1,75	497	9	-	-	96
32	OMn28	-1	500	50	800	2	0,63	497,94	9	-	-	93
33	OMn29	0,07	500	50	800	2	1,41	497,98	9	-	-	84
34	OMn-30	-0,1	500	50	800	2	1,5	497,42	9	-	-	-
35	OMn-31	0,2	500	50	800	2	2,1	497,12	9	-	-	-
36	OMn32	-0,2	500	50	800	2	2,3	502	9	-	-	-
37	OMn33	-0,1	500	50	800	2	2,6	497,72	11	-	-	-
38	OMn34	-0,1	500	50	800	2	1,5	489,25	10	-	-	-
39	OMn35	-0,1	500	50	800	2	2,1	492	11	-	-	-

Была проведена серия экспериментов для определения влияния температуры восстановительного обжига, и продолжительности процесса на процент восстановления марганца (IV) до марганца (II).

Результаты экспериментов по влиянию температуры обжига и его продолжительности на процесс восстановления приведены на рисунке 5.

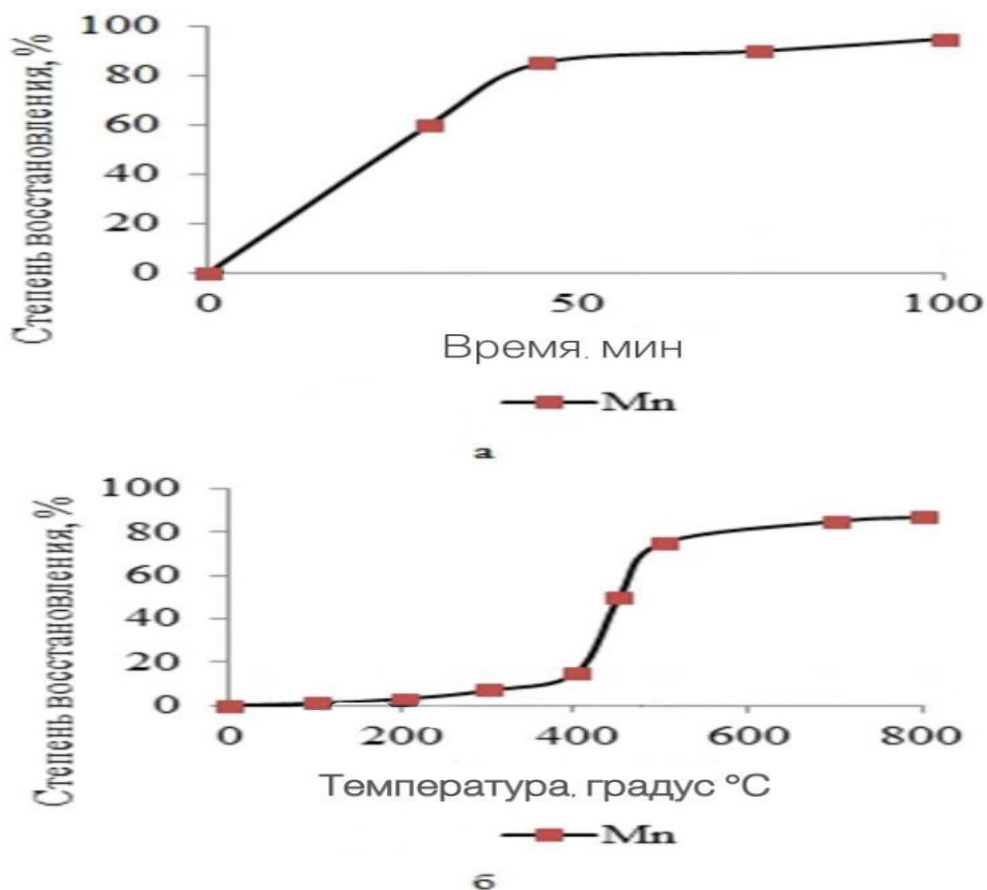


Рисунок 5 – Зависимость степени восстановления Mn от времени обжига (а) и температуры обжига (б)

Данные рисунка 5 свидетельствуют о том, что наиболее высокая степень восстановления 85 % достигается при температуре 800 °C и продолжительности 100 минут.

2.6 Разработка математической модели и оптимизация процесса восстановительного обжига Mn (IV) до Mn (II)

Для построения математической модели были выбраны следующие три независимые переменные, три основных фактора, влияющие на исследуемый процесс:

- температура обжига (X_1);
- время обжига (X_2);
- соотношение руда : уголь (X_3).

Математическое моделирование занимает одно из ведущих мест в исследованиях, проводимых в области металлургии. Этот метод дает возможность сократить продолжительность исследований и в то же время поставить на модели такие эксперименты, которые невозможно провести на реальном металлургическом объекте.

Конечной целью разработки математической модели является определение оптимальных условий протекания процесса.

Критерием оптимизации процесса является выход Y в %: максимальный процент восстановления $Mn(IV)$ до $Mn(II)$.

Граничные условия восстановительного обжига представлены в таблице 8.

Известно, что необходимое количество опытов N при полном факторном эксперименте (ПФЭ) определяется по уравнению [12]:

$$N = n^k, \quad (3)$$

Таблица 8 – Граничные условия восстановительного обжига

Условия процесса	$X_1, (^\circ C)$	$X_2, (\text{мин})$	$X_3, (\text{Mn:C})$
Нижний уровень	600	60	25:2,5
Верхний уровень	1000	180	500:50

где n – количество уровней; k – число факторов, т. е. необходимое число опытов

$$N = 2^3 = 8$$

Полное уравнение регрессии запишется в виде:

$$Y = \bar{Y}_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3, \quad (4)$$

где b – коэффициенты уравнения регрессии;

\bar{Y}_0 – свободный член уравнения регрессии, определяемый по формуле:

$$Y_0 = \frac{\sum_{j=1}^N \bar{Y}_j}{N} = 77,73 \quad (5)$$

Расширенная матрица планирования ПФЭ (полного факторного эксперимента) и результаты 8 опытов двух параллельных экспериментов процесса обжига приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Расширенная матрица полного факторного эксперимента

	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	Y ₁	Y ₂	\bar{Y}
1	-	-	-	+	+	+	-	62,24	61,98	62,11
2	+	-	-	-	-	+	+	77,52	76,84	77,18
3	+	+	-	+	-	-	-	74,34	75,28	74,81
4	-	+	+	-	-	+	-	71,52	72,08	71,8
5	-	-	+	+	-	-	+	65,91	64,85	65,38
6	-	+	-	-	+	-	+	72,16	72,82	72,49
7	+	-	+	-	+	-	-	77,26	76,78	77,02
8	+	+	+	+	+	+	+	84,53	85,97	85,25
Y ₀ = 73,255										

Коэффициенты уравнения регрессии определяли по уравнению:

$$b_j = \frac{\sum X_{ij} Y_i}{N} \quad (6)$$

Значения b_j составили величины:

$$b_1 = 5,31 \quad b_3 = 1,6075 \quad b_{13} = 0,9625 \quad b_{123} = 1,82$$

$$b_2 = 2,8325 \quad b_{12} = -1,3675 \quad b_{23} = 0,83$$

Уравнение регрессии (математическая модель) примет вид:

$$Y = 73,255 + 5,31 X_1 + 2,8325 X_2 + 1,6075 X_3 - 1,3675 X_1 X_2 + 0,9625 \cdot X_1 X_3 + 0,83 X_2 X_3 + 1,82 X_1 X_2 X_3 \quad (7)$$

Значимость коэффициентов уравнения регрессии можно проверять для каждого коэффициента в отдельности по критерию Стьюдента. Исключение из уравнения регрессии незначимого коэффициента не скажется на остальных коэффициентах.

Дисперсия коэффициентов (S_{bj}) и воспроизводимости (S_{восп}) рассчитывались по выражениям:

$$S_{bj} = \frac{S_{\text{восп}}}{\sqrt{N}} \quad (8)$$

где N – количество опытов (N= 8).

$$S_{\text{восп}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N}} \quad (9)$$

где S_j² – дисперсия единичного измерения, определяемая по формуле:

$$S_j^2 = (Y_1 - \bar{Y})^2 + (Y_{11} - \bar{Y})^2 \quad (10)$$

Рассчитанные величины дисперсий единичных измерений равны следующим значениям:

$$\begin{aligned} S_1^2 &= 0,0338 & S_4^2 &= 0,1568 & S_7^2 &= 0,1152 \\ S_2^2 &= 0,2312 & S_5^2 &= 0,5618 & S_8^2 &= 1,0368 \\ S_3^2 &= 0,4418 & S_6^2 &= 0,2178 \\ S_{\text{воспр}} &= 0,59 & S_{bj} &= 0,2086 \end{aligned}$$

Проведем оценку значимости коэффициентов по критерию Стьюдента (Приложение 1):

$$t_j = \frac{b_j}{S_{bj}} \quad (11)$$

в сопоставлении со справочным табличным его значением $t_{кр. \text{ табл.}} = 2,31$ для уровня значимости $p = 0,05$ и числа степеней свободы

$$f = N(m - 1) \quad (12)$$

где $m = 2$ – количество параллельных опытов ($m = 2$ и $f = 8(2 - 1) = 8$).

Если t_j больше $t_{кр. \text{ табл.}}$, то этот коэффициент значим.

$$\begin{aligned} t_1 &= 25,45 - \text{значим}; & t_{12} &= -6,56 - \text{незначим}; & t_{123} &= 8,72 - \text{значим}; \\ t_2 &= 13,58 - \text{значим}; & t_{13} &= 4,61 - \text{значим}; \\ t_3 &= 7,71 - \text{значим}; & t_{23} &= 3,98 - \text{значим}; \end{aligned}$$

Следовательно, из уравнения регрессии можно исключить незначимые члены и оно примет вид:

$$Y = 73,255 + 5,31 X_1 + 2,8325 X_2 + 1,6075 X_3 + 0,9625 X_1 X_3 + 0,83 X_2 X_3 + 1,82 \cdot X_1 X_2 X_3 \quad (13)$$

Проверку адекватности полученного уравнения проводили по критерию Фишера (Приложение 2):

$$F = S_{\text{ост.}}^2 / S_{\text{воспр.}}^2 \quad (14)$$

где

$$S_{\text{ост.}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2}{N - L} \quad (15)$$

где L – количество значимых коэффициентов: $L = 7$

$$(Y_1 - \bar{Y})^2 = 0,0169$$

$$(Y_5 - \bar{Y})^2 = 0,2809$$

$$(Y_2 - \bar{Y})^2 = 0,1156$$

$$(Y_6 - \bar{Y})^2 = 0,1089$$

$$(Y_3 - \bar{Y})^2 = 0,2209$$

$$(Y_7 - \bar{Y})^2 = 0,0576$$

$$(Y_4 - \bar{Y})^2 = 0,0784$$

$$(Y_8 - \bar{Y})^2 = 0,5184$$

$$S^2_{\text{ост.}} = 1,3976 / (8 - 7) = 1,3976$$

$$F = 1,3976 / 0,59^2 = 4,0149$$

Табличное значение критерия Фишера

для $p = 0,05$

$$f_1 = N - L = 1$$

$$f_2 = N(m - 1) = 8$$

$$F_{\text{табл}}(f_1, f_2) = 5,3$$

где p – уровень значимости;

f_1 – число степеней свободы дисперсии адекватности;

f_2 – число степеней свободы дисперсии воспроизводимости.

Если полученное дисперсионное отношение оказывается меньше табличного ($4,0149 < 5,3$), то уравнение адекватно эксперименту.

Полученное уравнение регрессии с достаточной точностью описывает процесс восстановительного обжига $Mn(IV)$ до $Mn(II)$ в заданных пределах измерения трех параметров, и, следовательно, данная математическая модель может быть использована для нахождения оптимальных условий процесса.

Выводы: На основе разработанной адекватной математической модели, используя программу оптимизации исследуемого технологического процесса и языка программирования DELPHI 7.0., проведена его оптимизация и получены оптимальные условия проведения восстановительного обжига: температура обжига (X_1) 800°C ; время обжига (X_2) 120 минут; соотношение руда : уголь (X_3) 500:50 (рисунок 6).

Условия процесса	x1, (C)	x2, (мин)	x3, (Mn:C)
Нижний уровень	600	60	25:2.5
Верхний уровень	1000	180	500:50

Далее

Расширенная матрица полного факторного эксперимента

	x1	x2	x3	x1x2	x1x3	x2x3	x1x2x3	y1	y2	y
1	-	-	-	+	+	+	-			
2	+	-	-	-	-	+	+			
3	+	+	-	+	-	-	-			
4	-	+	+	-	-	+	-			
5	-	-	+	+	-	-	+			
6	-	+	-	-	+	-	+			
7	+	-	+	-	+	-	-			
8	+	+	+	+	+	+	+			

Показывать результаты эксперимента

Расширенная матрица полного факторного эксперимента

	x1	x2	x3	x1x2	x1x3	x2x3	x1x2x3	y1	y2	y
1	-	-	-	+	+	+	-	62.24	61.98	62.11
2	+	-	-	-	-	+	+	77.52	76.84	77.18
3	+	+	-	+	-	-	-	74.34	75.28	74.81
4	-	+	+	-	-	+	-	71.52	72.08	71.8
5	-	-	+	+	-	-	+	65.91	64.85	65.38
6	-	+	-	-	+	-	+	72.16	72.82	72.49
7	+	-	+	-	+	-	-	77.26	76.78	77.02
8	+	+	+	+	+	+	+	84.53	85.97	85.25
										$y_0 = 73.255$

Вычислить свободный член и коэффициенты

Расширенная матрица полного факторного эксперимента

	x1	x2	x3	x1x2	x1x3	x2x3	x1x2x3	y1	y2	y
1	-	-	-	+	+	+	-	62.24	61.98	62.11
2	+	-	-	-	-	+	+	77.52	76.84	77.18
3	+	+	-	+	-	-	-	74.34	75.28	74.81
4	-	+	+	-	-	+	-	71.52	72.08	71.8
5	-	-	+	+	-	-	+	65.91	64.85	65.38
6	-	+	-	-	+	-	+	72.16	72.82	72.49
7	+	-	+	-	+	-	-	77.26	76.78	77.02
8	+	+	+	+	+	+	+	84.53	85.97	85.25
										$y_0 = 73.255$

Рекомендуемые условия процесса

Mn: C=500·50

Время = 120 минут

Температура = 800 градус

Выход

$$Y = 73,255 + 5,31 X_1 + 2,8325 X_2 + 1,6075 X_3 + 0,9625 X_1X_3 + 0,83 X_2X_3 + 1,82 X_1X_2X_3$$

Рисунок 6 – Программа оптимизации восстановительного обжига марганцевой руды

3 Экономическая часть

Марганец играет существенную роль в техническом прогрессе многих отраслей промышленности, науки и техники. Основная масса (около 95 %) марганца-этого важнейшего стратегического металла-производится в мире в виде ферросплавов (ферро-и силикомарганца, комплексных марганецсодержащих сплавов) и используется при выплавке различных типов сталей в качестве раскислителя и легирующей добавки. При легировании марганец оказывает измельчающее действие на структуру стали, повышает ее прочность, увеличивает глубину прокаливания, улучшает ковкость и прокатываемость стали. Основными потребителями марганцеворудной продукции являются черная и цветная металлургия, электротехническая, электронная и химическая промышленность, а также керамическое и стекольное производства. Более 90 % производимого марганца идет в черную металлургию. Марганец используют как добавку к сталям для их раскисления, десульфурации, а также для их легирования. На мировом рынке увеличивается спрос на марганцевую продукцию. Общие мировые запасы марганцевых руд оцениваются в 23 млрд. тонн. Казахстан одарен природой богатейшими запасами марганцевых руд, занимает 3-е место в мире по их ресурсам. В Казахстане имеется 36 месторождений и 163 рудопроявления марганца с активными запасами 426 млн. тонн, с учетом прогнозных запасов около 600 млн. тонн. Из известных месторождений разрабатываются 10, крупнейшие из которых-Западный Каражал (разведанные запасы-286,2 млн. т) и Карамола (88,9 млн.т). При этом марганцевые руды сосредоточены практически полностью (на 98 %) в Центральном Казахстане и на 70 % представлены железо-марганцевыми разновидностями.

Продолжающийся экономический рост на развивающихся рынках, который стал причиной значительного увеличения производства и потребления стали в последние годы, приведет к ускорению роста спроса на марганец в ближайшем будущем. В частности, марганцевые руды высокого качества из Африки, Австралии и Южной Америки будут востребованы для того, чтобы обеспечивать рудой заводы ферросплавов в Азии, где руды типично низкосортные и неподходящие для производства марганцевых ферросплавов хорошего качества.

Во время исследования марганцевой руды «Карамола» были расчеты затрат на проведение исследований. В данном разделе приводится расчет основных затрат на проведение опытов. Всего было проведено 10 опытов в течение всех исследований. Для исследований была представлена партия руды месторождения «Карамола» массой около 100 кг крупностью-5,00 мм. Заранее оговаривалась крупность поставляемой на гидromеталлургический передел класса - 1,0 мм, однако содержание фракции-5,0+1,0 мм составило до 16,4 %.

Рассчитаем амортизационные отчисления для оборудования лаборатории. Нормы и суммы амортизации будем определять по сроку службы оборудования. Данные по амортизационным отчислениям приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Расчет амортизационных отчислений основного оборудования

Наименование оборудования	Срок службы, лет	Количество, шт	Цена, тг	Годовая стоимость, тг	Расчет амортизационных отчислений, %	Годовая сумма амортизации, тг
Муфельная печь «Nabertherm»	20	1	1090000	1090000	10	109000
Итого				1090000		

Затраты на основные и вспомогательные материалы составляют 165000 тг за 3 месяца (таблица 11).

Таблица 11 - Затраты на основные и вспомогательные материалы

Наименование материалов	Расход материалов, кг	Стоимость единицы, тг	Общая стоимость, тг
Марганцевая руда	100	1650	165000
Итого:			165000

Таким образом, общая стоимость оборудования составляет 1090000 тг. За год сумма амортизационных отчислений за оборудование составит 109000 тг. За 3 месяца сумма амортизационных отчислений за оборудование составит 27249 тг. Рассчитаем затраты на основные и вспомогательные материалы, используемые непосредственно для проведения 16-ти экспериментов, а также для проведения химических анализов.

Рентабельность продукции рассчитывается как отношение прибыли от продаж к расходам по обычной деятельности. В целом рентабельность отражает экономическую эффективность производства. Анализ рентабельности продукции (таблица 12) позволяет судить о целесообразности выпуска продукции. Таким образом, срок окупаемости займет 3 года.

Таблица 12 – Рентабельность продукции и срок окупаемости

Наименование материалов	2020	2021	2022
Марганцевая руда 1 т	1650000	1950000	2100000
Затраты за год при обжиге марганца	544992	544992	544992
Итого	1105008	1405008	1555008

Выводы: на основании расчета рентабельности производимой продукции установлено, что срок окупаемости составит 3 года.

4 Безопасность и охрана труда

При добыче марганца в марганцевой руде «Карамола» используется настоящий стандарт распространяется на марганцевые руды, концентраты и агломераты и устанавливает потенциометрический метод определения марганца общего при массовой доле от 10 до 60 % и метод определения по международному стандарту ИСО 4298.

В настоящее время использованы следующие стандарты:

1. ГОСТ 83-79 Натрий углекислый. Технические условия
2. ГОСТ 342-77 Натрий дифосфат 10-водный. Технические условия
3. ГОСТ 2603-79 Ацетон. Технические условия
4. ГОСТ 3118-77 Кислота соляная. Технические условия.
5. ГОСТ 4332-76 Калий углекислый-натрий углекислый. Технические условия
6. ГОСТ 4461-77 Кислота азотная. Технические условия
7. ГОСТ 4463-76 Натрий фтористый. Технические условия
8. ГОСТ 6008-90 Марганец металлический и марганец азотированный. Технические условия
9. ГОСТ 10929-76 Водорода пероксид. Технические условия
10. ГОСТ 16598-80 Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения содержания влаги.
11. ГОСТ 20490-75 Калий марганцовокислый. Технические условия
12. ГОСТ 22772.0-96 Руды марганцевые, концентраты и агломераты.

Общие требования к методам химического анализа.

Во время работы человек вступает во взаимодействие с различными предметами и людьми. Кроме этого на него воздействуют параметры производственной обстановки (температура, влажность, подвижность воздуха, шум и т.д.). Это характеризует определенные условия, в которых протекает труд человека. От условий труда в большой степени зависят здоровье и работоспособность человека, его отношение к труду.

При плохих условиях резко снижается производительность, и создаются предпосылки для возникновения травматизма и профессиональных заболеваний.

Такие факторы встречаются не только в производственной работе, но и при лабораторных условиях. Каждый присутствующий в лаборатории человек должен придерживаться таких требований:

- предварительно пройти инструктаж по технической и пожарной безопасности;
- уметь пользоваться средствами пожаротушения, знать их расположение;
- уметь пользоваться аптечкой и знать ее расположение. Обязательно умение предоставить первую помощь при ожогах (в т.ч. химических), и отравлениях;

- знать особенности исходных реактивов и образующихся веществ;
- применять средства индивидуальной защиты;
- после окончания работы убрать лабораторию, отключить газоснабжение, электричество, воду.

Обязательно наличие в лаборатории таких средств пожаротушения:

- огнетушитель (углекислотный или жидкостный), закрепленный возле входной двери.
- открытый ящик с сухим песком и совком.
- закрывающийся ящик для использованной бумаги и промасленных тряпок. Периодически эту емкость следует очищать.

Правильное размещение оборудования является основным звеном в организации безопасной работы на строительной площадке. При размещении оборудования необходимо соблюдать установленные минимальные разрывы между экспериментальным оборудованием и отдельными элементами здания, правильно определять ширину проходов и проездов. Невыполнение правил норм размещения оборудования приводит к загромождению помещений и травматизму.

Расположение оборудования на площади цеха или участка определяется в основном технологическим процессом и местными условиями.

Планировка рабочего места зависит от многих условий – от типа оборудования, конфигурации и габаритов деталей, применяемой технологии, организации обслуживания, но для аналогичных работ можно установить типовые рациональные планировки рабочих мест. Следует отметить, что основное и вспомогательное оборудование не должно выходить за пределы площадки, отведенной для данного рабочего места, и устройство рабочего места должно учитывать рост и другие антропометрические данные каждого рабочего.

По правилам безопасности, муфельные печи требуется устанавливать в вытяжные шкафы. Это предотвращает распространение вредных веществ по помещению. Из основных правил безопасности эксплуатации муфельных печей можно выделить следующие:

- эксплуатировать устройства могут только люди, обладающие соответствующим допуском к работе с электроприборами;
- печь можно подключать только к заземленной сети, при этом работающее устройство должно находиться под постоянным присмотром;
- прикасаться к нагревательным элементам и работать при отсутствии вентиляции;
- в горячее устройство запрещается ставить емкости, если существует риск закипания или разбрызгивания содержимого;
- использовать средства индивидуальной защиты.

Основные меры защиты от поражения электрическим током являются:

- обеспечение недоступности токоведущих частей, находящихся под напряжением для случайного прикосновения;
- устранение опасности поражения при появлении напряжений на корпусах, кожухах;
- защитное заземление, зануление, защитное отключение;
- использование низких напряжений;
- применение двойной изоляции.

Классификация помещений по опасности поражения током:

- класс-помещения без повышенной опасности - это сухие, помещения с нормальной температурой;
- класс-помещения с повышенной опасностью:
- сырость, относительная влажность 75 %;
- высокая температура более 30 градусов;
- токопроводящая пыль;

3 класс-помещения особо опасные:

- сырость 100 %;
- химически активная среда

Выводы:

В работе рассмотрен краткий анализ вредных и опасных факторов в лабораторных условиях и меры предосторожности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В дипломной работе выполнены все поставленные цели и задачи, т.е. проведены исследования восстановительного обжига марганцевой руды месторождения «Карамола».

По результатам дипломной работы были сделаны следующие выводы:

1) Анализ научно-технической и патентной литературы показал, что эффективное развитие сырьевой базы месторождений марганцевых руд позволит решить проблему обеспечения марганцевыми сплавами промышленность Казахстана. Проведенный аналитический обзор запасов марганцевых руд показал, что для обеспечения сырьем марганцевую ферросплавную отрасль, в первую очередь, необходимо направить исследования на создание эффективных технологий металлургических переделов.

2) Приведены результаты химического, фазового, спектрального анализов марганцевой руды месторождения «Карамола».

3) В качестве восстановителя опробованы древесный и длиннопламенный шубаркульский уголь, в количествах соответственно 8,0 и 10,0 % от массы марганцевой руды. Определен химический состав угля.

4) Получены результаты экспериментов восстановительного обжига марганцевой руды. Максимальный процент восстановления Mn (IV) до Mn (II) – 85 %.

5) Разработана математическая модель восстановительного обжига. Адекватность модели проверена по критерию Фишера.

6) На основе полученной математической модели, используя программу оптимизации исследуемого технологического процесса и язык программирования DELPHI 7.0., проведена его оптимизация и получены оптимальные условия проведения восстановительного обжига: температура обжига (X_1) 800 °C; время обжига (X_2) 120 минут; соотношение руда: уголь (X_3) 500:50.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М., Высшая школа, 1985 г.-327 с.
- 2 Способ переработки карбонатных марганцевых руд / Воронин А.В., Казакова Е.В., Левашова В.И., Мавлютова Р.Ж., Майстренко В.Н., Морева О.В., Мустафин А.Г., Шаповалова Е.В.; опубл. 27.01.2012, Бюл. № 3.
- 3 Пат. 2441086 Российская Федерация. Способ переработки марганцевых руд / Мустафин А.Г., Левашова В.И., Майстренко В.Н., Морева О.В., Шаповалова Е.В., Шарипов Т.В.; опубл. 27.01.2012, Бюл. № 3.
- 4 Пат. 2444575 Российская Федерация. Способ получения диоксида марганца / Серегин А.Н., Ермолов В.М., Жуков Д.Ю.; опубл. 10.03.2012, Бюл. № 7.
- 5 Пат. 2448175 Российская Федерация. Способ переработки марганецсодержащего материала / Ан Е.Д., Афанасьев Ф.И., Япрынцева О.А., Минниханова Э.А., Фаткуллин Р.Н., Сулейманова Г.Ф.; опубл. 20.04.2012, Бюл. № 11.
- 6 Пат. 2484161 Российская Федерация. Способ извлечения марганца из марганецсодержащего сырья / Борноволоков А.С.; опубл. 10.06.2013, Бюл. № 16.
- 7 Пат. 2539813 Российская Федерация. Способ переработки марганцевых руд / Фарбер И.А., Мурадов Г.С., Лосев Ю.Н.; опубл. 27.01.2015, Бюл. № 3.
- 8 Пат. 2539885 Российская Федерация. Способ комплексной переработки карбонатно-оксидных марганцевых руд / Фарбер И.А., Мурадов Г.С., Лосев Ю.Н.; опубл. 27.01.2015, Бюл. № 3.
- 9 Дзюба О.И., Ярош Т.П. Комбинированная схема переработки марганцевых руд пиролюзит-псиломеланового состава [Электронный ресурс]/Дзюба О.И.–URL:http://rusnauka.com/SND/Tecnic/1_dzjubajarosh.doc.htm.
- 10 Сиргетаева Г.Е. Разработка и исследование технологии обжигмагнитной переработки железомарганцевой руды месторождения Западный Камыс: дис. доктор философии. – Караганда, 2016.
- 11 Тищенко К.И., Безязыков Б.Н. Обогащение и дефосфорация марганцевых руд, физико-химические основы металлургии марганца / Тищенко К.И. – М.: Наука, 1977. – С. 64-67.
- 12 Kozlov V.A., Ajmenova Zh.L.; publ. 15.05.2015, Bul. № 5 [In Russian]29902 Kazakhstan. Sposob pererabotki marganecsoderzhashhego syr'ja [Method of processing manganese-containing raw materials].

Приложение А

Квантили распределения Стьюдента

Число степеней свободы f	Уровни значимости p						
	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01	0,005	0,001
1	3,08	6,31	12,71	31,82	63,66	127,32	636,62
2	1,89	2,92	4,30	6,97	9,93	14,09	31,60
3	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84	7,45	12,94
4	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60	5,60	8,61
5	1,48	2,02	2,57	3,37	4,03	4,77	6,86
6	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71	4,32	5,96
7	1,42	1,90	2,37	3,00	3,50	4,03	5,41
8	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36	3,83	5,04
9	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25	3,69	4,78
10	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17	3,58	4,59
11	1,36	1,80	2,20	2,72	3,11	3,50	4,44
12	1,36	1,78	2,18	2,68	3,06	3,43	4,32
13	1,35	1,77	2,16	2,65	3,01	3,37	4,22
14	1,34	1,76	2,15	2,62	2,98	3,33	4,14
15	1,34	1,75	2,13	2,60	2,95	3,29	4,07
16	1,34	1,75	2,12	2,58	2,92	3,25	4,02
17	1,33	1,74	2,11	2,57	2,90	3,22	3,97
18	1,33	1,73	2,10	2,55	2,88	3,20	3,92
19	1,33	1,73	2,09	2,54	2,86	3,17	3,88
20	1,33	1,73	2,09	2,53	2,85	3,15	3,85

Число степеней свободы f	Уровни значимости p						
	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01	0,005	0,001
21	1,32	1,72	2,08	2,52	2,83	3,14	3,82
22	1,32	1,72	2,07	2,51	2,82	3,12	3,79
23	1,32	1,71	2,07	2,50	2,81	3,10	3,77
24	1,32	1,71	2,06	2,49	2,80	3,09	3,75
25	1,32	1,71	2,06	2,48	2,79	3,08	3,73
26	1,32	1,71	2,06	2,48	2,78	3,07	3,71
27	1,31	1,70	2,05	2,47	2,77	3,06	3,69
28	1,31	1,70	2,05	2,47	2,76	3,05	3,67
29	1,31	1,70	2,04	2,46	2,76	3,04	3,66
30	1,31	1,70	2,04	2,46	2,75	3,03	3,65
40	1,30	1,68	2,02	2,42	2,70	2,97	3,55
60	1,30	1,67	2,00	2,39	2,66	2,91	3,46
120	1,29	1,66	1,98	2,36	2,62	2,86	3,37
∞	1,28	1,64	1,96	2,33	2,58	2,81	3,29

Приложение Б

Квантили распределения Фишера

f_2	f_1								
	1	2	3	4	5	6	12	24	∞
1	164,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	244,9	249,0	254,3
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,6	8,5
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8	5,6
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,5	4,4
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,8	3,7
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4	3,2
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	3,1	2,9
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9	2,7
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7	2,5
11	4,8	4,0	3,6	3,4	3,2	3,1	2,8	2,6	2,4
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,5	2,3
13	4,7	3,8	3,4	3,2	3,0	2,9	2,6	2,4	2,2
14	4,6	3,7	3,3	3,1	3,0	2,9	2,5	2,3	2,1
15	4,5	3,7	3,3	3,1	2,9	2,8	2,5	2,3	2,1

f_2	f_1								
	1	2	3	4	5	6	12	24	∞
16	4,5	3,6	3,2	3,0	2,9	2,7	2,4	2,2	2,0
17	4,5	3,6	3,2	3,0	2,8	2,7	2,4	2,2	2,0
18	4,4	3,6	3,2	2,9	2,8	2,7	2,3	2,1	1,9
19	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,8
20	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,8
22	4,3	3,4	3,1	2,8	2,7	2,6	2,2	2,0	1,8
24	4,3	3,4	3,0	2,8	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
26	4,2	3,4	3,0	2,7	2,6	2,4	2,1	1,9	1,7
28	4,2	3,3	2,9	2,7	2,6	2,4	2,1	1,9	1,6
30	4,2	3,3	2,9	2,7	2,5	2,4	2,1	1,9	1,6
40	4,1	3,2	2,9	2,6	2,5	2,3	2,0	1,8	1,5
60	4,0	3,2	2,8	2,5	2,4	2,3	1,9	1,7	1,4
120	3,9	3,1	2,7	2,5	2,3	2,2	1,8	1,6	1,3
∞	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	1,8	1,5	1,0