

## **АННОТАЦИЯ**

диссертационной работы на тему:

### **«РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗО - МАРГАНЕЦ - ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ ИЗ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ НА ОСНОВЕ ПРЯМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ»,**

представленной на соискание степени доктора философии (PhD)

по специальности 6D070900 – «Металлургия»

**ТАЖИЕВА ЕЛЕУСИЗА БОЛАТОВИЧА**

**Оценка современного состояния решаемой научной или научно-технологической проблемы.** Казахстан занимает лидирующее положение в Евразийском союзе по запасам и производству марганцевых и хромовых руд, которые являются основным источником для ферросплавных заводов республики. На базе марганцевых руд работает Жайремский, а хромовых – Донской горно-обогатительный комбинат, расположенный в Актюбинской области.

При подготовке сырья для ферросплавных заводов, работающих на шихте, составленной из крупной фракции марганцевых и/или хромовых руд и кокса, первичные руды обогащаются отсадкой и сортируются с выделением мелкой фракции. В результате такой обработки образуются мелкие отходы с фракцией ниже 5-10 мм, которые выводятся из основной технологической цепи переработки и накапливаются в отвалах.

В настоящее время объемы накопленных мелких отходов марганцевых и хромовых руд выросли до масштабов, определяющих уровень экологической безопасности региона. С технологической точки зрения в марганцевых и хромовых отходах, накопленных в отвалах, содержится достаточно высокое количество ценных металлов, в том числе марганца и хрома, наличие которых определяет экономическую целесообразность их извлечения. По балансу содержащихся в накопленных отходах железа, марганца и хрома просматриваются возможности технологической их подготовки к металлургической переработке и организации дополнительного производства по выпуску железомарганцевых и железохромовых сплавов с высокой добавленной стоимостью. Вовлечение в переработку балластных, некондиционных отходов с получением из них качественной товарной продукции может использоваться в дальнейшем, как для нужд экономики страны, так и для экспорта. Решение поставленной задачи требует проведения комплексных исследований, направленных на создание высокоэффективной технологии переработки указанных отходов.

**Основание и исходные данные для разработки темы.** В настоящее время суммарный объем накопленных некондиционных мелких отходов от обогащения первичных марганцевых (Жайремский ГОК) и хромовых руд (Донской ГОК) составляет около миллиона тонн. Достаточно высокая концентрация марганца и хрома в этих отходах вполне приемлема и пригодна для организации технологии их переработки с целью дополнительного извлечения указанных металлов. Для технических условий традиционной

технологии их переработку можно осуществлять путем окускования и возврата в основную технологическую цепочку. К примеру, окускование мелких отходов марганцевых руд можно проводить путем агломерирующего обжига, но это довольно энергозатратная технология. Данный подход неприемлем к хромовым отходам, ввиду высокой, более 2000°С, температуры их размягчения (спекания).

Другим возможным решением может быть пирометаллургический способ, включающий прямую плавку мелкой фракции для извлечения металлов, однако это решение требует разработки совершенно новой технологии, альтернативной традиционному рудно-термическому процессу.

Ядром традиционных технологий ферросплавных заводов являются электротермические печи, где плавят исключительно кусковой и/или окускованные рудные материалы. Расход электроэнергии на выплавку ферромарганца достигает 5000 кВт/т, а на выплавку феррохрома – до 9000 кВт/т. Исходная шихта плавки включает окускованное сырье, металлургический кокс и шлакообразующие флюсы.

Особенность и недостатки существующей технологии заключаются в том, что процесс восстановительной плавки ферромарганца и феррохрома реализуется со 100%-ным расходом электроэнергии, что сильно удорожает процесс. Кокс используется не только, как восстановительный реагент, но и в качестве насадки для фильтрации расплавов и выделяющихся газов. В такой системе восстановление металла из руды твердым углеродом кокса практически не может протекать в твердофазном состоянии из-за ограниченности реакционно-контактной поверхности между ними. Восстановление металлов начинается с момента расплавления рудной части шихты, когда расплавы оксидов металла обтекают поверхность кусков кокса, т.е. при температурах выше 1250-1350 °С. Это свидетельствует о том, что значительная часть электроэнергии расходуется на нагрев большой массы шихты до заданной температуры. При этом процессы восстановления металлов практически заторможены и взаимодействия оксидов металлов с коксом не происходит.

Указанные выше недостатки учтены и устранены в разработанной технологии.

**Обоснование необходимости проведения научно-исследовательской работы.** Отсутствие рациональной технологии переработки мелких фракций от обогащения марганцевых и хромовых руд с высоким содержанием марганца и хрома с одной стороны, накопление этих отходов в геометрической прогрессии с другой, вызывает необходимость разработки новой технологии. Выполненные в диссертационной работе научные исследования охватывают широкий спектр решения теоретических и практических задач, направленных на разработку технологии металлургической переработки мелких накопленных марганцевых и хромовых отходов с использованием их в качестве дополнительного источника сырья для извлечения ценных металлов.

На основе детального анализа новых направлений и опубликованных в научной литературе теоретических подходов и решений в данном

направлении установлены технические условия возможности разработки новой технологии переработки мелких отходов, содержащих оксиды ценных легирующих металлов – марганца и хрома.

Известно, что низшие оксиды марганца ( $MnO$ ) и стабильные оксиды хрома ( $Cr_2O_3$ ) обладают высокой химической прочностью и могут быть восстановлены только твердым углеродом при высокой температуре 1200-1400 °С. Однако эти оксиды, в соответствии с новыми теоретическими положениями, в дисперсном состоянии приобретают более высокую активность взаимодействия с твердым углеродом, чем в жидкофазной системе, используемой в традиционной технологии. Применение механизма твердофазного восстановления оксидов железа, марганца и хрома твердым углеродом открывает новые технологические возможности эффективной переработки указанных выше отходов и организации производства ценных функциональных сплавов для легирования стали.

**Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них.** Научно-технический уровень разработанной технологии определяется использованием новых достижений теоретических знаний и базируется на реализации механизма прямого восстановления трудновосстанавливаемых оксидов марганца и хрома в твердофазной дисперсной и ультрадисперсной системе углеродом. Суть новой технологии состоит в том, что из дисперсных и ультрадисперсных компонентов формируются комплексные системы, включающие оксиды соответствующих металлов и стехиометрическое количество твердого углерода, предназначенного для восстановления извлекаемых металлов. Реализация такого механизма и установленные технологические режимы процесса позволили впервые в мировой практике получить образцы качественных железо-марганцевых, железо-хромовых и комбинированных железо-марганец-хромовых сплавов из некондиционных промышленных отходов.

Научная новизна и практическая ценность разрабатываемой технологии заключаются в подготовке и переработке механо-активированной комплексной системы, в которой сосредоточены все взаимодействующие элементы в строго пропорциональном соотношении.

Анализ патентных исследований мирового уровня и инновационных патентов Казахстана, глубиной более 20 лет, показывает, что разработанная технология не имеет аналогов и обладает рядом теоретических и практических преимуществ: впервые установлена кинетическая закономерность твердофазного восстановления металлов – железа, марганца и хрома в зависимости от химической прочности их оксидов и температуры нагрева системы; результаты исследования прямого восстановления металлов из шихты, представляющей собой механо-активированную комплексную систему, показывают возможность регулирования хода процесса в целом. Установлено, что восстановительный процесс в подготовленной шихте начинается в твердофазном состоянии при температуре 600 °С, в то время как в существующей технологии в электротермических печах процесс

восстановления протекает в жидкой фазе, после расплавления материала и начинается при температуре 1250 °С.

Использование в качестве шихты механо-активированной комплексной системы позволило установить кинетические закономерности восстановления каждого металла в зависимости от температуры по следующим показателям:

– коэффициента восстановления и извлечения из шихты железа – 0,98; марганца – 0,75-0,80; хрома – 0,8-0,85;

– возможности регулирования состава выплавляемых сплавов подготовкой шихтовых материалов из отходов в заданных массовых соотношениях.

**Сведения о метрологическом обеспечении диссертации.** При проведении исследовательских работ метрологическое обеспечение определялось наличием современных физико-химических методов анализа. Все исследования выполнялись с использованием сертифицированных методик, средств измерений, оборудования и приборов, проверенных органами Госстандарта Республики Казахстан.

#### **Актуальность темы.**

Казахстан располагает не только известными месторождениями железорудного сырья, но и крупными месторождениями марганцевых и хромовых руд. На базе добываемых марганцевых и хромовых руд в Казахстане работают крупные промышленные комплексы по производству ферромарганца и феррохрома. В мировой практике технология производства ферросплавов осуществляется, в основном, в электротермических печах и основана на плавке кусковой сортированной руды совместно с коксом. По принципу сортирования руды осуществляется подготовка шихты к плавке в электропечах на Жайремском (марганцевое сырье) и Донском ГОКе (хромитовое сырье). Крупнокусковые руды отправляются на ферросплавные заводы, а мелкие отсеvy марганцевых и хромовых руд накапливаются в отвалах. Использование этих мелких отходов для производства ферросплавов по существующей технологии весьма затруднительно. Это объясняется тем, что в соответствии с техническими условиями, из них предварительно необходимо получить оксидные окускованные материалы путем агломерации или производства окатышей, что сопровождается значительными материальными и энергетическими затратами. Разработка новой технологии прямой металлургической переработки мелких отходов, обеспечивающей высокие технико-экономические показатели, является актуальной проблемой, которая требует решения.

**Новизна темы** – разработка технологии получения ферромарганца, феррохрома и комплексного хромо-марганцевого сплава из некондиционных мелких материалов (хрома, марганца и железной руды) на основе прямого восстановления металлов.

#### **Научная новизна исследований:**

– установлена решающая роль технических условий обеспечения кинетики восстановления металлов твердым углеродом в зависимости от температуры и критерия реакционно-контактной поверхности (РКП) между оксидами металлов и твердым углеродом. Такие технические условия

обеспечены организацией подготовки рудоугольных окатышей из дисперсной рудоугольной шихты;

- впервые установлены кинетические закономерности прямого восстановления железа, марганца и хрома из сложной многокомпонентной системы с учетом последовательных фазовых превращений оксидов каждого металла в зависимости от их прочности химической связи с кислородом;

- впервые введен детерминированный способ определения удельного расхода твердого углерода на восстановление оксидов в зависимости от их прочности и фазовых превращений до металла, что обеспечивает экономию расхода углерода, а также прямое получение расплавов заданного состава без науглероживания металла;

- впервые осуществлен процесс получения марганцевых и хромовых сплавов из шихты, содержащей оксид и углерод без применения кокса и электротермических печей, что обеспечивает многократную экономию электроэнергии.

**Связь работы с другими научно-исследовательскими работами.** Диссертационная работа выполнена в рамках государственных грантов фонда науки МОН РК по проекту на тему: «Научные исследования прямого восстановления металлов и разработка технологии получения нового марганец-хромсодержащего сплава из накопленных промышленных отходов» (НИР №2210/ГФ4, договор №74 от 12.02.2015 г. на 2015-2017 годы), финансируемого Министерством образования и науки Республики Казахстан в рамках подпрограммы «Грантовое финансирование научных исследований» по приоритету «Рациональное использование природных ресурсов, переработка сырья и продукции».

**Целью диссертационной работы** является получение образцов ферромарганца, феррохрома и комплексного марганец-хромсодержащего ферросплава из отходов, а также разработка технологии, обеспечивающей высокие технико-экономические показатели с преобразованием балластных запасов недвижимых отходов в товарную продукцию.

**Объект исследования** – накопленные мелкие отходы от обогащения марганцевых руд Жайремского ГОКа и хромовых руд Донского ГОКа.

**Предметом исследования** являются шихта на основе мелких отходов марганцевых и хромовых руд и углеродсодержащего восстановительного реагента; кинетика прямого восстановления железа из рудоугольных окатышей при режимном нагреве системы в пределах 600-1000 °С; кинетика прямого восстановления марганца и хрома в области температуры 1200-1500 °С; восстановительная плавка металлизированных продуктов; состав и качественные показатели расплавов ферромарганца и феррохрома.

**Задачи исследований:**

- отбор представительных проб мелких отходов от обогащения марганцевых руд Жайремского ГОКа и от обогащения хромовых руд Донского ГОКа с комплексным исследованием их химического и минерального составов;

- определение технических условий обеспечения кинетики восстановления металлов твердым углеродом в зависимости от температуры и

критерия реакционно-контактной поверхности (РКП) между оксидами металлов и твердым углеродом;

- определение влияния расхода углеродсодержащего восстановительного реагента на прямое восстановление железа, марганца и хрома из их оксидов углеродом;

- определение оптимальных параметров обжига механо-активированной комплексной рудоугольной шихты с получением рудоугольных окатышей;

- выбор и обоснование технологических режимов обжига рудоугольных окатышей, обеспечивающих получение образцов металлизированных окатышей;

- установление оптимальных технологических параметров восстановительной плавки металлизированных окатышей, обеспечивающих получение ферромарганца и феррохрома с нормированной концентрацией углерода;

- определение оптимального количественного соотношения марганцевых и хромовых отходов в шихте для получения комплексного марганец-хромсодержащего ферросплава.

#### **Методологическая база.**

Для подготовки комплексного железорудного сырья использовано стандартное оборудование: вибрационная мельница 75Т-ДР.

Процессы обжига и прямого восстановления металлов из их оксидов осуществлялись на стандартных печах СУОЛ-044/12-М2-У42, РНТС 80-230/15 и высокотемпературной печи Таммана, с использованием термопар ПП и электронного потенциометра КСП-2, прошедших контрольную поверку.

Состояние и качество твёрдых и жидких продуктов, полученных в результате экспериментальных исследований, осуществлялся посредством тщательного анализа на современных высокоточных аппаратах: настольного оптического эмиссионного спектрометра SPECTROLAB Jt<sup>CCD</sup> и электронного микроскопа JSM 5910. Массу исходных образцов и углеродсодержащих материалов определяли на электронных весах Shimadzu ELB 1200 в соответствии с ГОСТ 24104-88. Для определения химического и минералогического составов были использованы сертифицированные методы и аппараты спектрометрического метода анализа в соответствии с ГОСТ 18895-97.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- методика подготовки мелких марганцевых и хромовых отходов к металлургической переработке путем составления на их основе комплексной шихты в виде рудоугольных окатышей;

- выбор и обоснование состава моношихты для организации восстановительно-плавильных процессов;

- результаты восстановительного обжига рудоугольных окатышей с получением металлизированных окатышей;

- результаты восстановительной плавки металлизированных окатышей с получением образцов феррохрома и ферромарганца без науглероживания металла, соответствующего по химическому составу стандартным ферросплавам.

### **Практическая значимость работы.**

Разработана новая технология переработки накопленных и текущих некондиционных промышленных отходов, представляющих собой мелкую фракцию от обогащения марганцевых и хромовых руд с дополнительным высоким извлечением ценных металлов в товарные продукты – феррохром, ферромарганец и комплексный сплав – ферро-хром-марганец.

Использование разработанной технологии исключает применение дорогостоящего кокса и электропечей, что значительно снижает энерго- и материальные затраты. Вовлечение в переработку промышленных отходов улучшит экологическую обстановку в соответствующем регионе и позволит высвободить большие площади земли, используемые для хранения отходов мелкой фракции от обогащения.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы доложены на 4 международных научно-практических конференциях, в их числе:

– International Conference «Scientific research of the SCO countries: synergy and integration» (June 14-15, 2018.) Part 1: Participants reports in English – Beijing, China: Minzu University of China, 2018;

– Наука – образование – производство: Опыт и перспективы развития: мат-лы XIV Международной науч.-техн. конф. (8–9 февраля 2018 г.): в 2 т. Т. 1; М-во образования и науки РФ; ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», Нижнетагил. технол. ин-т (фил.). – Нижний Тагил: НТИ (филиал) УрФУ, 2018;

– Международная научно-практическая конференция «Интеграция науки, образования и производства – основа реализации Плана нации» (Сагиновские чтения №10). 14–15 июня 2018, г. Караганда;

– Международная научно-практическая конференция «Рациональное использование минерального и техногенного сырья в условиях Индустрии 4.0» 14-15 марта, 2019, г. Алматы.

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 10 печатных работ, в том числе 1 статья в журнале, рецензируемом базой данных Scopus, 4 статьи в научных журналах, рекомендованных ККСОН МОН РК, 4 тезиса докладов, получен 1 патент РК.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и приложений. Работа изложена на 118 страницах машинописного текста, содержит 34 таблиц и 15 рисунков. Список использованных источников включает 74 наименований.