

Утверждаю:
Ректор ФГБОУ ВО

«Магнитогорский государственный техниче-
ский университет им. Г.И. Носова»



Д.В. Терентьев

2024 г.

Отзыв

ведущей организации на диссертационную работу Адилова Галымжана, на тему «Разработка основ технологии полной переработки медеплавильных шлаков с получением востребованных металлических и керамических изделий», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2. – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Актуальность. В отвалах медеплавильных предприятий России находится более 110 млн. тонн шлака. Так, только в окрестностях г. Карабаш Челябинской области хранится около 30 млн. тонн отвальных промышленных отходов, в которых содержится порядка 40 масс. % или около 10 млн. тонн железа. Хранение таких отходов не только требует огромных площадей, но и неблагоприятным образом сказывается на экологии. Кроме того, на содержание отвалов и экологические налоги расходуются значительные средства, что определяет актуальность их рационального использования.

Помимо железа и меди шлаки содержат также серу, цинк, селен, мышьяк и некоторые другие элементы. С учётом количества самую высокую стоимость в шлаке имеет железо. Вторым по стоимости компонентом медеплавильных шлаков является цинк. Растущие потребности промышленности России в цинке не обеспечены достаточным количеством сырья. В то же время в медеплавильных шлаках содержится порядка 2,5 % цинка.

В настоящее время не существует рациональных методов утилизации медеплавильных шлаков. Шлак в ограниченных объёмах используют при получении строительных материалов. Однако использование шлака в строительной промышленности приводит не только к безвозвратной потере ценных компонентов, но и затруднено в связи с наличием в нём оксидов тяжелых металлов, так как это приводит, например, к расслоению бетона. Некоторое количество медьсодержащих отходов может быть добавлено в агломерат для доменной печи. Однако в черной металлургии тяжёлые цветные металлы, в том числе медь, являются вредными примесями, которые снижают механические свойства стали машиностроительного сортамента. Поэтому медьсодержащие отходы на металлургических заводах использовать нежелательно.

Структура и объем работы: Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов. Диссертация изложена на 98 страницах, содержит 34 рисунка, 19 таблиц и список литературы из 110 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, степень разработанности проблемы, показана научная новизна, практическая ценность и достоверность результатов исследования, представлены основные научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлена общая характеристика медеплавильных шлаков, рассмотрена их классификация и изложены основные проблемы их переработки, а также сформулировано общее технологическое решение переработки медеплавильных шлаков.

Отмечено, что к настоящему времени накоплено огромное количество медеплавильных шлаков, содержащих около 40 % железа, 0,5 % меди и другие ценные компоненты, что позволяет считать их не только отходами, но и потенциально ценным сырьевым материалом. Основная классификация медеплавильных шлаков основана на используемых агрегатах их происхождения: шахтные, отражательные, автогенные и конвертерные медеплавильные шлаки. Решением утилизации медеплавильных шлаков может быть использование лишь комплексного подхода переработки. Для извлечения меди, кобальта и других цветных металлов следует использовать низкотемпературные процессы, которые относятся к гидрометаллургическим методам. Но главными ценными продуктами в медеплавильных шлаках являются железо и цинк, извлечение которых целесообразно осуществлять пирометаллургическим способами. Для этого можно использовать технологии прямого восстановления железа, восстановления и возгонки цинка в одном агрегате. Полученный после прямого восстановления полупродукт можно разделять на металл и шлак в дуговых электропечах. Из полученного металла, содержащего повышенное количество меди и серы, можно изготавливать такие изделия как мелющие тела, строительная арматура и некоторые другие изделия. Вторичный шлак можно использовать в качестве строительного песка или в виде более дорогих продуктов, в частности, в виде пропантов для нефтедобывающей отрасли.

Вторая глава посвящена исследованию структуры и морфологии исходного медеплавильного шлака. Приведены результаты термодинамического моделирования в программном комплексе «TERRA», основные результаты твердофазного восстановления железа и возгонки цинка, а также результаты пирометаллургического разделения продуктов восстановления.

В результате термодинамического моделирования выявлено, что при расходе углерода, соответствующем стехиометрии восстановления железа в моделируемой системе в интервале температур 650-1250 °С, все железо находится в металлической фазе, а вся сера находится в соединениях CaS и Cu_2S . Концентрации основных фаз шлака, таких как магнетит, фаялит и пироксен в этом температурном интервале в восстановительной атмосфере не наблюдается, поскольку их распад происходит при низких значениях температуры. При концентрации углерода, превышающей расчётную по стехиометрии, и повышении температуры до 1750° С в системе происходит образование металлического кремния с одновременным понижением концентрации оксидов кремния.

Результаты извлечения оксида цинка. Извлечения цинка проводили в лабораторной дуговой электропечи с графитовым электродом, который одновременно служил и в качестве осадителя цинка. Температура в дуговой печи вследствие технических затруднений измерялась лишь перед сливом расплава и в среднем составляла около 1600°C . Плавка продолжалась не более 60 минут с учетом наведения ванны в печи. В результате оксид цинка осаждался на электроде в виде сыпучего порошка белого цвета. При контакте с рукой смазывается в виде геля. По химическому составу конденсат образован, в основном, оксидом цинка, однако содержит также небольшое количество оксидов железа и кремния.

Результаты восстановительного обжига и пирометаллургического разделения продуктов восстановления. В качестве восстановителя железа из компонентов шлака использовали энергетический уголь. Восстановление проводили в смеси порошков шлака и восстановителя (фракция $<1\text{ мм}$) или из спрессованных из этой смеси брикетов. Восстановление проводили в печи Таммана. Температура восстановления была на $30\text{--}50^{\circ}\text{C}$ ниже температуры начала плавления шлака. После выдержки смеси при 980°C в течение 1 часа появились корольки железа размером $5\text{--}20\text{ мкм}$, содержащие $1,5\text{--}2,0\%$ меди, но относительно чистые по содержанию серы. В результате восстановления железа в шлаке исчез магнетит.

Скорость восстановления железа в брикетах оказалась в 3-4 раза больше, чем в механической смеси. Так, при выдержке 1 час при температуре 1020°C содержание железа в оксидной части уменьшилось до 10% , а размер корольков увеличился до $20\text{--}50\text{ мкм}$. Но дальнейшее увеличение продолжительности выдержки не привело к снижению содержания железа в оксидной фазе.

Принципиальное отличие брикетированных образцов проявилось при плавлении в корундовом тигле для разделения на металл и шлак. Во время нагрева до 1500°C активно происходил процесс дальнейшего восстановления, о чем свидетельствовало бурное выделение газов. В итоге после расплавления содержание железа в шлаке стало менее 1% , а в металле появился кремний ($0,7\%$). Возможность дополнительного восстановления железа и частичного восстановления кремния при плавлении обусловлена присутствием в восстановленном продукте брикета частиц угля.

При плавлении предварительно восстановленных брикетов в графитовом тигле вместо железа можно получить чугун, а при повышении температуры и увеличении продолжительности выдержки расплава — даже ферросилиций, содержащий $10\text{--}13\%$ Si. По мере перехода от стали к чугуну, а затем к ферросилицию в металле заметно снижается содержание серы. Если сразу после расплавления в металле содержится около 2% серы, то в чугуне около 1% , а в ферросилиции при содержании кремния 12% содержание серы примерно $0,1\%$. Сера может быть удалена при обработке жидкого чугуна в ковше. Медь практически невозможно удалить экономически приемлемыми способами, поэтому такой металл может быть использован либо для получения литейного чугуна, в котором содержание меди не регламентируется, либо для выплавки стали медьсодержащих марок.

Третья глава посвящена использованию медьсеросодержащего металла в качестве сырья для изготовления мелющих тел. Полученный после пирометаллургического разделения металл содержит медь, что ограничивает его использо-

вание при выплавке большинства марок стали. В связи с этим одним из перспективных направлений утилизации медеплавильных шлаков является использование восстановленного металла в качестве материала для получения мелющих шаров.

Для определения условий получения белого износостойкого чугуна для мелющих шаров из медеплавильного шлака для прогнозирования состава было проведено термодинамическое моделирование с целью подбора количества легирующих компонентов. Задачей моделирования было определение влияния содержания меди и кремния на изменение границ фаз на диаграмме состояния железо-углерод. Для проведения термодинамического моделирования был использован программный комплекс Termocalc. В результате установлено, что при добавлении к системе меди изменяется растворимость углерода в аустените, а при добавлении кремния 3,5 % (масс.) при неизменном содержании меди 1 % (масс.) расширяется область феррита вследствие растворения кремния и уменьшается растворимость углерода в аустените, что приводит к смещению эвтектической точки до концентрации углерода 3,2 % (масс.).

Таким образом, для получения чугуна эвтектического состава следует получить в металле содержание 3,2 % (масс.) углерода, 3,5 % (масс.) кремния и 1 % (масс.) меди. Проведены лабораторные эксперименты по получению мелющих шаров. Для получения мелющих шаров был выбран метод литья в кокиль, однако использование метода не позволила получить белый чугун из-за низкого теплоотвода. По этой причине для получения белого износостойкого чугуна на предприятиях используются отбеливающие элементы, такие как хром и марганец, однако добавление таких элементов значительно повлияет на стоимость мелющих шаров. В полученном металле из медеплавильных шлаков содержится сера, на удаление которой будут расходоваться дополнительные затраты. Поэтому проделаны дополнительные эксперименты по изучению влияния серы на отбел серого чугуна. В результате экспериментов установлено, что при добавлении серы до 1 % (масс.) отбел серого чугуна повышается с 2 % до 95 %.

В результате экспериментов получены мелющие шары, твердость которых составила 59 единицы по шкале Роквелла, что соответствует IV классу твердости согласно стандарту ГОСТ 7524 «Шары стальные мелющие для шаровых мельниц» и техническим условиям СТ РК 2310-2013 «Шары чугунные мелющие». При многократном сбрасывании с высоты 4 м на чугунную плиту сколов и вмятин на шарах не обнаружено.

Таким образом, высокое содержание серы (1%, масс.) не ухудшило механические свойства чугуна. Присутствие меди (1%, масс.), которая растворена в феррите, повышает его пластичность и в целом изделия. На основе результатов исследований разработана технология промышленного производства чугуна для литья мелющих тел, подобран комплект серийно выпускаемого оборудования (изготовитель «Shangai Minggong Htfvy Eguipment Co., Ltd).

Четвертая глава посвящена утилизации вторичного шлака в качестве сырья для производства пропантов. Пропант (рисунок 12) (propping agent — расклинивающий агент) — материал в виде мелких гранул, который используется для повышения дебета скважин при операции гидроразрыва пласта в нефтедобывающей промышленности. Служит для заполнения с целью предотвращения

смыкания образующихся при гидроразрыве трещин в породе. В 2018 г. емкость российского рынка пропантов превысила 1,5 млн т.

Шихта для получения пропантов представляет из себя смесь шлака (порядка 50%) с добавлением кварцита и отходов, содержащих Al_2O_3 . Технологический процесс включает плавление шлака с добавками, центробежное распыление его на гранулы заданного диапазона крупности, термическую обработку, сепарацию. В качестве сырья можно использовать шлаки с широким диапазоном химического состава, однако предпочтительным является сырье с минимальным содержанием оксидов железа и преобладанием содержания кремнезема.

Получены образцы пропантов, которые по всем показателям соответствуют требованиям ГОСТ Р 54571-2011 "Пропанты магнезиально-кварцевые". Сопротивление раздавливанию соответствует всем стандартам. Растворимость в растворе соляной кислоты составляет менее 1%, в смеси соляной и плавиковой кислот менее 10%., что соответствует нормативным требованиям.

В пятой главе на основании результатов предложена общая технологическая схема переработки медеплавильных шлаков и шламов путём извлечения железа – компонента, имеющего наиболее высокую стоимость, с получением востребованных металлических изделий и попутным извлечением цинка, а также глубокой переработки шлаков с получением пропантов для нефтегазовой промышленности и песка для строительной индустрии.

Исходный медеплавильный шлак подвергается сушке, смешивается с предварительно измельченным восстановителем и связующим. Полученная смесь брикетируется или окомковывается. Брикеты высушиваются и подаются во вращающуюся трубчатую печь, где в восстановительной среде нагреваются при температурных режимах, обеспечивающих максимальное восстановление железа. Из отходящих из трубчатой печи газов осаживаются оксиды цинка.

Горячие продукты восстановления направляются в дуговую печь. В дуговой печи из продуктов восстановления производится чугуны для отливки чугуновых мелющих тел. Шлак от выплавки металла в дуговой печи корректируется по химическому составу и распыляется с получением гранул, используемых в качестве пропантов.

Таким образом, разработанная автором диссертации технологическая схема дает возможности переработки медеплавильных шлаков.

Значимость полученных автором диссертации результатов для развития металлургической отрасли науки заключается в определении условия селективного твердофазного восстановления железа в компонентах медеплавильного шлака. В кристаллической решетке магнетита железо восстанавливается твердым углеродом при температуре выше $600^{\circ}C$, а в fayalite – при температуре выше $900^{\circ}C$. В результате термодинамического моделирования определён химический состав металла, обеспечивающий высокую твердость при сравнительно высокой износостойкости мелющих тел из получаемого металлосодержащей части медеплавильного шлака. Металл должен содержать меди около 1 %, кремния около 3,5 % при содержании углерода около 3,5 %. Установлено влияние концентрации неизбежно присутствующих в металле из медеплавильного шлака примесей (C, Cu, Si, S) на эксплуатационные характеристики мелющих тел: углерод является основным

структурообразующим элементом, кремний повышает содержание феррита в перлите, сера увеличивает содержание ледебуритной эвтектики в сером чугуна, медь повышает содержание аустенита. Впервые определен температурный режим термообработки, обеспечивающий полную кристаллизацию и высокие показатели прочности пропантов, полученных из вторично образованных медеплавильных шлаков с добавлением MgO. Для обеспечения полной кристаллизации пропантов следует провести высокотемпературный нагрев при температуре 800° С и выдержке в течение 1 часа.

Практическая значимость работы весьма высокая. Она заключается в том, что экспериментально подтверждена возможность твердофазного восстановления железа и цинка твердым углеродом в легкоплавком медеплавильном шлаке. Подтверждена возможность жидкофазного разделения плавлением продуктов металлизации медеплавильного шлака с получением в зависимости от условий разделения металла в виде чугуна, стали или сплава с повышенным содержанием кремния, пригодных для производства востребованной металлопродукции, и шлака, пригодного для производства пропантов – качественного керамического продукта для нефтяной промышленности. Разработан состав чугуна, содержащего серу и медь и пригодного к использованию в измельчающих машинах в качестве помолоченного инструмента. Разработан состав и технология получения пропантов – расклинивающего агента, пригодного к использованию в нефтяной промышленности для гидроразрыва пласта. Предложена технологическая схема и набор технологического оборудования, включающий трубчатую печь для предварительного восстановления железа и возгонки цинка, дуговую печь для разделения продуктов металлизации, обеспечивающие безотходную ресурсосберегающую пирометаллургическую технологию утилизации медеплавильных шлаков

Публикации по теме диссертации достаточно полно отражают её содержание. Всего опубликовано 11 работ, из них 6 статей опубликовано в журналах, рекомендованных ВАК и приравненных к ним изданиях.

Замечания по диссертации

1. В составе исходного шлака и других оксидных материалов приводится только содержание элементов (без кислорода), что затрудняет оценку качества этих материалов;

2. В качестве металла для изготовления мелющих шаров традиционно используются высокоуглеродистые стали с содержанием углерода до 1 %, часто стали типа рессорно-пружинных, а в работе предлагается использовать чугун, пусть даже отбеленный, эксплуатационные свойства которого вызывают сомнения в условиях ударных нагрузок;

3. Высокое содержание серы (0,1 % и выше) не укладывается в требования ГОСТ и ТУ, при отливке шаров из такого металла вероятность образования горячих трещин максимально высока;

4. Большая часть диссертации посвящена получению и исследованию свойств пропантов – сырья для получения строительных материалов ;

5. В библиографическом списке отсутствуют ссылки на собственные публикации по диссертационной работе.

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ
Специалист отдела делопроизводства
БОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»
 Д.Г. Семенова