

На правах рукописи



МИХЕЕНКОВ Михаил Аркадьевич

**ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПРОБЛЕМНЫХ  
ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ МЕТАЛЛУРГИИ С ПОЛУЧЕНИЕМ  
ЦЕННЫХ ТОВАРНЫХ ПРОДУКТОВ**

Специальность 05.16.07 – Metallургия техногенных и вторичных ресурсов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Екатеринбург – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Научный консультант доктор технических наук, профессор  
Шешуков Олег Юрьевич

Официальные оппоненты: Протопопов Евгений Валентинович,  
доктор технических наук, профессор, заслуженный  
работник высшей школы РФ, Федеральное  
государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Сибирский государственный индустриальный  
университет», профессор кафедры металлургии  
черных металлов, г. Новокузнецк

Газалеева Галина Ивановна,  
доктор технических наук, акционерное  
общество «Уралмеханобр», заведующий  
отделом рудоподготовки и специальных методов  
исследования, г. Екатеринбург

Чуманов Илья Валерьевич,  
доктор технических наук, профессор, почетный  
работник сферы образования РФ, почетный металлург,  
филиал Федерального государственного автономного  
образовательного учреждения высшего образования  
«Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет)»,  
заведующий кафедрой «Техника и технологии  
производства материалов», г. Златоуст

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова Российской  
академии наук, г. Москва

Защита состоится «16» сентября 2022 года в 12:00 часов на заседании  
диссертационного совета Д 004.001.01 при Федеральном государственном  
бюджетном учреждении науки Институте металлургии Уральского отделения  
Российской академии наук по адресу: 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке  
Уральского отделения Российской академии наук и на сайте Федерального  
государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии  
Уральского отделения Российской академии наук <http://www.imet-uran.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат технических наук



Салина Валентина Алексеевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** В связи с интенсивным развитием на рубеже XXI века промышленного комплекса России, обострилась проблема недостатка сырьевых минеральных ресурсов. Большинство богатых месторождений рудного железа выработаны, а оставшиеся имеют недостаточное количество оксидного железа, необходимого для обеспечения рентабельного производства без привлечения специальных мер обогащения. С момента основания большинства промышленных предприятий и по настоящее время на их территории скопилось значительное количество техногенных образований, представляющих интерес как источник минерального сырья для замещения минеральных ресурсов природного происхождения. Разработка методов комплексной безотходной переработки техногенных образований с получением ценных продуктов для нужд металлургической отрасли промышленности является актуальной проблемой.

Согласно постановлению Правительства Российской Федерации от 21 мая 2013 г. № 426 «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» данное направление исследований относится к приоритетному направлению развития по мероприятию 1.3 «Проведение прикладных исследований, направленных на создание опережающего научно-технологического задела для развития отраслей экономики».

По содержанию общего железа техногенные образования можно отнести к бедному железорудному сырью. При снижении содержания соединений железа в руде и возрастании дефицита металлолома актуальным становится использование при выплавке стали нетрадиционных источников железосодержащего сырья, к которым можно отнести техногенные и природные образования бедного железорудного сырья.

Техногенные образования черной и цветной металлургии представлены железосодержащими шлаками и шламами. В отечественной и зарубежной практике используют традиционные способы переработки шлаков путем дробления, магнитной сепарации корольков и фракционирования продуктов дробления. Переработанные таким способом шлаки используют в качестве шлакового щебня и песка при приготовлении товарных бетонов и устройстве дорожного полотна. Поскольку при подобной переработке оксидное железо из шлаков не извлекается, то вследствие железистого распада они могут нанести вред как бетонным конструкциям, так и дорожному полотну. Железосодержащие шламы вовлекают в переработку в основном как добавки при производстве окатышей и агломерата для доменного процесса.

К проблемным техногенным образованиям черной и цветной металлургии, содержащим значительное количество оксидов железа, можно отнести красный шлам, медно-никелевые шлаки, шлаки и пыли дуговых сталеплавильных печей (ДСП), замасленную окалину. Фосфогипс и рафинировочные шлаки агрегатов печь-ковш (АКП) можно отнести к проблемным техногенным образованиям, не содержащим значительного количества оксидов железа. Все проблемные

техногенные образования могут быть переработаны пирометаллургическими методами.

Практически во всех техногенных образованиях присутствуют минералы, в которых оксиды железа прочно связаны с силикатами. Такие минералы затрудняют извлечение железа из техногенных образований пирометаллургическими методами. К техногенным минералам, затрудняющим извлечение железа, можно отнести шамозит красного шлама [от  $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  до  $\text{Fe}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ], фаялит ( $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ) и аморфную стекло-фазу медно-никелевых шлаков. К природным минералам железорудного сырья, затрудняющим извлечение железа, можно отнести магнезиоферрит ( $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), образующийся при восстановительном некондиционных железных руд Бакальского месторождения. В шлаках ДСП железо находится преимущественно в оксидной форме – в виде вюстита  $\text{FeO}$  или магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , и извлечение его методами обогащения без пирометаллургической переработки, практически невозможно.

Шлаки внепечной обработки стали, пыль дуговых печей, шламы и фосфогипсы наносят значительный ущерб окружающей среде за счет того, что имеют пылевидную форму, и содержащиеся в них вредные вещества, ветром и грунтовыми водами разносятся на значительные расстояния, загрязняя воздушный и водный бассейны. Перспективным способом их переработки является придание данным техногенным образованиям кусковой формы путем прессования с последующей пирометаллургической обработкой.

Реализации данных направлений переработки препятствует отсутствие научно-обоснованных методических рекомендаций управления фазовым составом техногенных образований при подготовке и в процессе пирометаллургической обработки, с формированием необходимого фазового состава продуктов обжига, обладающих свойствами ценных товарных продуктов. В связи с этим, разработка научно-обоснованных методических рекомендаций управления фазовым составом техногенных образований при подготовке и последующей пирометаллургической переработке, является весьма актуальной и востребованной.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России по Соглашению № 14.604.21.0097 о предоставлении субсидии от 08.07.2014 (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI60414X0097) и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24064\18 (AAAA-A19-119021890061-8).

#### **Степень разработанности темы исследования**

В представленной работе рассматривается возможность переработки наиболее проблемных техногенных образований черной и цветной металлургии, которые различаются по фазовому и химическому составу, но содержат ценные продукты, подлежащие извлечению. Извлечение ценных продуктов из техногенных образований затруднено по тем или иным причинам, зависящим от состава и свойств техногенного образования. Переработке конкретных типов техногенных образований посвящено значительное количество работ. В работе [1] рассматриваются простейшие способы переработки не проблемных кусковых

техногенных образований черной и цветной металлургии, путем дробления, классификации и магнитной сепарации. Однако большинство техногенных образований черной и цветной металлургии, такие как шлак АКП, пыль ДСП, фосфогипс и металлургические шламы, имеют мелкодисперсное строение. В работе [2] рассматриваются способы стабилизации шлака АКП, в работе [3] рассматриваются способы окускования и переработки пыли ДСП, в работе [4] рассматриваются способы окускования фосфогипса прессованием, в работе [5] рассматриваются вопросы переработки аспирационной пыли (в т.ч. и в виде шлама) черной металлургии. Все известные работы посвящены вопросам переработки не проблемных техногенных образований либо путем простейших методов обогащения, либо путем переработки конкретных типов техногенных образований, способами, применимыми только к этим техногенным образованиям. Отсутствует общий методологический подход к переработке разнородных техногенных образований.

**Объект исследования** – проблемные техногенные образования черной и цветной металлургии.

**Предмет исследования** – способы пирометаллургической переработки проблемных техногенных образований с преобразованием продуктов переработки в ценные товарные продукты.

**Цель работы** – разработка научно-обоснованных способов комплексной переработки проблемных техногенных образований металлургии для снижения нагрузки на окружающую среду и получения ценных товарных продуктов.

**Задачи исследования:**

- изучение условий формирования техногенных образований черной и цветной металлургии и современного состояния их переработки.
- определение физико-химических особенностей формирования фазового состава техногенных образований и научное обоснование методов отделения оксидных фаз железа от силикатных оксидов.
- исследование фазового состава шлаков внепечной обработки стали и разработка методов их комплексной стабилизации при охлаждении.
- оптимизация фазового состава шлаков АКП и ДСП при их совместной пирометаллургической переработке с получением ценных товарных продуктов.
- оценка фазовых превращений фосфогипса при окусковании путем прессования и влияние таких условий на его физико-химические и термодинамические свойства.
- изучение влияния условий подготовки окалины (помол и прессование) на ее фазовый состав при углетермическом восстановлении.
- определение термодинамических условий изменения фазового состава сульфидных и сульфатных форм цинка, облегчающих их извлечение и преобразование продуктов обжига в товарные продукты.
- внедрение результатов теоретических и экспериментальных исследований в производство.

**Научная новизна**

1. Выявлены проблемные техногенные образования черной и цветной металлургии, извлечение оксидного железа из которых затруднено. К ним

относятся шламы, шлаки и пыль газоочистки. В данных техногенных образованиях оксиды железа прочно связаны с кислыми оксидами в фаялите и шамозите, а также могут находиться в стеклофазе. В бедных природных сидеритовых месторождениях оксид железа после восстановительного обжига прочно связан с оксидом магния и образует прочную шпинель - магнезиоферрит. В шлаках ДСП железо находится преимущественно в оксидной форме – в виде вюстита  $\text{FeO}$  или магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

2. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что для обеспечения отделения оксидов железа от кислых оксидов и стеклофазы необходимо перед восстановительным обжигом вводить в сырьевую смесь основной оксид, а для отделения оксидов железа от основных оксидов необходимо перед восстановительным обжигом вводить в сырьевую смесь кислый оксид. Определены типы основных фаз, в которые могут быть преобразованы силикатные оксиды. Определены условия восстановительного обжига, обеспечивающие максимальную степень металлизации таких техногенных образований.

3. Экспериментально определено и теоретически обосновано оптимальное соотношение шлаков АКП и ДСП, при пирометаллургической переработке которых образуется максимальное количество трехкальциевого силиката. Разработан способ совместной пирометаллургической переработки шлаков АКП и ДСП с одновременным получением ценных товарных продуктов – портландцементного клинкера и передельного чугуна.

4. Разработан метод комплексной стабилизации шлаков внепечной обработки стали глиноземсодержащими флюсами и определены границы действия флюса. Показано, что комплексная стабилизация шлаков обеспечивается за счет одновременной реализации трех способов – ионного, боратного и химического.

5. Определены физико-химические и термодинамические особенности окискования фосфогипса и оксидных железосодержащих материалов в условиях динамического прессования. Установлено и экспериментально подтверждено, что с увеличением давления прессования происходит циклическое изменение термодинамических характеристик фосфогипса и железо-оксидных материалов, проявляющееся в смещении температуры начала разложения кристаллогидратной воды фосфогипса и температуры начала металлизации железо-оксидных материалов, энтальпии данных процессов и степени металлизации железо-оксидных материалов.

6. Определены условия подготовки окалины для восстановления оксидного железа, входящего в ее состав. Установлено, что совместный помол окалины с коксом и прессование сырьевой смеси, оказывают существенное влияние на кинетику протекания реакций восстановления. С увеличением давления прессования увеличивается степень металлизации продуктов обжига. Для описания процессов твердофазного восстановления оксидов железа в таких условиях предложен ионно-диффузионный каталитический механизм.

7. Определены физико-химические и термодинамические особенности удаления сульфидных и сульфатных форм цинка из техногенных образований в

процессе пирометаллургической переработки с преобразованием продуктов переработки в товарные продукты. После удаления цинка железосодержащие хвосты пирометаллургической переработки преобразованы в металлофлюсы со степенью металлизации от 72 до 92%, а силикатные хвосты в портландцементный клинкер.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Разработана технология выделения железосодержащих оксидов, связанных с кислыми силикатными оксидами, в самостоятельные фазы с последующим их восстановлением и преобразованием силикатных оксидов в минеральные вяжущие вещества или шлаковый щебень.

Разработана технология разделения железосодержащих оксидов, связанных с основными силикатными оксидами, на самостоятельные фазы с выделением железосодержащих оксидов в самостоятельные фазы с последующим восстановлением оксидного железа и преобразованием силикатных оксидов в огнеупорные материалы.

Налажено производство глиноземсодержащих флюсов с технологическими добавками и их поставка на металлургические предприятия. Глиноземсодержащие флюсы обеспечивают высокую рафинирующую способность шлаков АКП и их стабилизацию. Глиноземсодержащие флюсы внедрены на ряде предприятий металлургической отрасли.

Разработана технология окускования фосфогипса методом прессования и технические задания на проектирование участка по его производству для условий ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод». На отвалах фосфогипса одного из предприятий налажено производство окускованного фосфогипса. В настоящее время ООО «Производственная Фирма Русеан» на основе разработанной технологии производит гипс полугидрат, сухие строительные смеси и пазо-гребневые плиты.

Разработана и прошла испытания технология удаления сульфатных и сульфидных форм цинка из шламов двух металлургических предприятий.

В промышленных условиях проведены опытные плавки на основе шлаков ДСП, АКП и известь-содержащих отходов. В металлической части сформирован передельный чугун, а в шлаке портландцементный клинкер.

Новизна технических решений подтверждена 12 патентами Российской Федерации.

**Методология и методы исследования.** Идентификация кристаллических фаз и их количественные соотношения в продуктах реакции определяли с помощью рентгенофазового анализа. Съемка проведена на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu), в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении (40 кВ, 30 мА), графитовый монохроматор, в диапазоне углов рассеяния  $2\Theta = 10 - 70$  град., с шагом 0,02 град. и выдержкой 2 с. Анализ результатов выполнен с использованием базы данных PDF-2 (Release 2008 RDB 2.0804). Термический анализ (ТА) проведен методом ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия) на термоанализаторе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch-Geratebau GmbH), в условии линейного нагрева со скоростью 10 град./мин, погрешность измерения температуры составляет не более  $\pm 1,5$  град. Величина эндотермического эффекта рассчитывалась в

программном модуле прибора в Дж/г и пересчитывалась в кДж/моль путем перемножения данных прибора на мольную массу металлического железа. Термодинамические расчеты осуществляли с помощью программного комплекса HSC 6.0. При выполнении работы использовались способы симплекс-решетчатого планирования эксперимента. Обработка экспериментальных данных и статистический анализ осуществлялся с помощью программ STATISTICA и Math CAD.

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

Физико-химические и термодинамические особенности:

- управления фазовым составом техногенных образований в процессе их пирометаллургической переработки;
- комплексной стабилизации шлаков внепечной обработки стали глиноземсодержащими флюсами;
- окускования фосфогипса и оксидных железосодержащим материалов в условиях динамического прессования;
- извлечения сульфидных и сульфатных форм цинка пирометаллургическими методами из техногенных образований;
- преобразования хвостов после извлечения цинка в ценные товарные продукты;
- ионно-диффузионно каталитический механизм восстановления окалины;
- результаты опытно-промышленных испытаний и внедрения разработанных технологий.

**Достоверность полученных результатов** обусловлена использованием современного исследовательского оборудования, современных расчетных программных комплексов и программ, обновляемых баз данных и аттестованных методик. При постановке экспериментов использовались современные методы планирования экспериментов. Обработка экспериментальных данных и их статистический анализ осуществлялся в современных программных комплексах. В процессе статистической обработки экспериментальных данных определялась их статистическая значимость и доверительный интервал.

**Апробация работы.** Результаты, включенные в диссертацию, докладывались на: Международной научно-практической конференции «Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее» (Москва, 2003); II Всероссийском семинаре с международным участием «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий» (Уфа, 2004); Международной научно-практической конференции «Гипс, его исследование и применение» (Москва, 2005); III Всероссийском семинаре с международным участием «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий» (Тула, 2006); 16 Internationale Baustoff-tagung ibausil Weimar (Deutschland, 2006); Всероссийской научно-практической конференции «Строительное материаловедение сегодня: актуальные проблемы и перспективы развития» (Челябинск, 2010); 2-й Международной тематической конференции «Фосфогипс: хранение и направления использования как крупнотоннажного вторичного сырья»,



ВНИИУФ (Москва, 2010); Международной конференции «SemEnergy-2010. Снижение потребления энергии и эмиссии CO<sub>2</sub> в цементной промышленности стран с быстро развивающейся экономикой», (Москва, 2010); Международном цементном форуме «ЕхроСем-2011» (Москва, 2011); Конгрессе с международным участием и элементами школы молодых ученых по переработке и утилизации техногенных образований «Техноген – 2014» (Екатеринбург, 2014); XIII Международном конгрессе сталеплавателей (Полевской, 2014), Научно-практической конференции - Рациональное природопользование: (Москва, 2014); Международной научно-практической конференции «Инновационные материалы и технологии для выплавки стали и чугуна: тенденции и перспективы» (Челябинск, 2015); XIII Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (Москва, 2015); XVI Международной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали» (Челябинск 2015); XIV Конгрессе сталеплавателей и производителей металла (Электросталь, 2016); III Конгрессе с международным участием и Конференции молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» «Техноген – 2017» (Екатеринбург, 2017), IV Конгрессе с международным участием и научно-технической конференции молодых ученых по переработке и утилизации техногенных образований «Техноген – 2019» (Екатеринбург, 2019), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019), V Конгрессе с международным участием и Конференции молодых ученых «Техноген – 2021» (Екатеринбург, 2021).

**Личный вклад автора.** Автору принадлежит формулировка и обоснование цели работы и задач исследования, разработка методики и проведение экспериментов, анализ и обобщение результатов, выдвижение гипотез и разработка теоретического обоснования, разработка технологии, опытно-промышленные испытания разработанной технологии и координация работ по проектированию, изготовлению и пуску опытно-экспериментального и промышленного оборудования.

**Публикации.** Результаты опубликованы в 39 печатных работах, из которых 19 статей опубликованы в рецензируемых изданиях, входящих в Перечень ВАК РФ, 3 статьи в базах данных Scopus и Web of Science и 12 патентов Российской Федерации, а также опубликованы 3 статьи в других изданиях и 2 монографии.

#### **Связь диссертации с планами НИР**

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России по Соглашению № 14.604.21.0097 о предоставлении субсидии от 08.07.2014 (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI60414X0097) и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24064\18 (AAAA-A19-119021890061-8).

#### **Соответствие диссертации научной специальности**

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 05.16.07 – «Металлургия техногенных и вторичных ресурсов» по пунктам: пункты: п. 3. Формирование техногенных месторождений на территориях

промышленного предприятия; п. 5. Разработка и применение методов оценки качества техногенного сырья и вторичных ресурсов; п. 6. Процессы подготовки сырья к промышленному использованию; п. 7. Разработка принципов экологически безопасного промышленного развития на примере металлургии; п. 8. Комплексное использование природного и техногенного сырья; п. 11. Разработка технологий и конструкций для использования техногенного сырья.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, основной части, состоящей из 8 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и приложений. Работа изложена на 453 стр., включает 229 рис., 189 табл., список литературы из 226 наименований и 16 приложений.

#### **Благодарность:**

Автор благодарит за ценную теоретическую консультационную помощь, оказанную Кашеевым И.Д., Пьячевы В.А. и Шешуковым О.Ю. Ценная практическая помощь во внедрении технологии и оборудовании оказаны Кимом В.Д. и Чуваевым С.И.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** раскрыта актуальность проблемы переработки техногенных образований методами пирометаллургии и определены направления исследований, которые должны обеспечить выполнение поставленной в работе цели.

**В первой главе** проведен анализ формирования, свойств, состояния техногенных образований черной и цветной металлургии и наиболее значимые направления по его пирометаллургической переработке.

В результате анализа установлено:

1. Среди техногенных образований черной и цветной металлургии, наносящих наибольший вред окружающей среде, являются шламы, шлаки, пыль дуговых печей и фосфогипс.

2. Шлаки АКП, шламы, пыль ДСП и фосфогипс направляют в отвал в виде мелкодисперсных продуктов, которые разносятся ветром и загрязняют окружающую среду, поэтому для обеспечения возможности транспортирования и хранения, им необходимо придать кусковую форму.

3. В производственных условиях придать кусковую форму гипсу, сформировавшемуся в полу-гидратной или ангидритной формах, можно грануляцией, а шлакам АКП стабилизацией. Шламам, фосфогипсу ди-гидрату и пыли ДСП придать кусковую форму можно только брикетированием. Для брикетирования пыли ДСП необходимо использовать специальные связки, поскольку данные пыли сильно гидрофобны.

4. По данным литературных источников в металлургической практике широко применяют боратную стабилизацию высоко-кальциевых шлаков. Другие способы стабилизации практически не используются.

5. Отсутствуют данные по управлению фазовым составом техногенных образований в процессе их подготовки и непосредственно при пирометаллургической переработке.

6. Имеются сведения о влиянии прессования на основные физико-механические свойства гипса, в частности, на среднюю, истинную плотности и прочность при сжатии. Влияние прессования на теплофизические и физико-химические свойства техногенного гипса практически неизвестно.

7. Нет данных о влиянии прессования на термодинамические свойства техногенного гипса и сведений об энергетических и ионных эффектах, происходящих при гидратации гипса полугидрата, изготовленного на основе прессованного техногенного гипса.

8. Отсутствуют сведения о влиянии условий подготовки железо-оксидных техногенных образований к углетермическому восстановлению на их теплофизические свойства (энтальпия, степень металлизации).

9. В мировой практике широко используют способ извлечения цинка из пыли дуговых печей и колошниковой пыли в вельц-печах. В данных техногенных образованиях цинк находится в оксидной форме и не вызывает затруднений при его извлечении. Если цинк находится в техногенных образованиях в сульфатной или сульфидной формах, то традиционными методами его извлечение затруднено. Физико-химические и термодинамические особенности извлечения таких форм цинка в литературных источниках отсутствуют.

10. После извлечения цинка хвосты извлечения могут быть представлены как силикатными, так и железосодержащими минералами. Литературных данных о преобразовании хвостов извлечения цинка в ценные товарные продукты нет.

11. Для достижения поставленной в работе цели, необходимо:

– изучить условия окускования техногенных образований путем прессования брикетированием и стабилизации шлаков АКП с определением физико-химических и теплофизических характеристик техногенных образований при окусковании;

– выявить закономерности управления фазовым составом техногенных образований при их подготовке и непосредственно при пирометаллургической переработке;

– разработать научно-обоснованную методику извлечения сульфатных и сульфидных форм цинка из техногенных образований с преобразованием хвостов извлечения цинка в ценные товарные продукты.

**Во второй главе** представлены результаты исследований по разработке технологических основ управления фазовым составом техногенных образований, в которых оксиды железа связаны с кислыми или основными оксидами.

К техногенным минералам железорудного сырья, в которых железо связано с кислыми оксидами, затрудняющими извлечение железа, можно отнести фаялит ( $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ), аморфную стеклофазу, встречающиеся в медно-никелевых шлаках и шамотит [от  $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  до  $\text{Fe}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ], встречающийся в красном шламе. Кислые шлаки, содержащие значительное количество оксида железа, связанного с оксидом кремния, образуются в цветной металлургии при конвертации сульфидных медно-никелевых руд. Данные шлаки

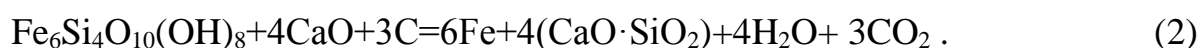
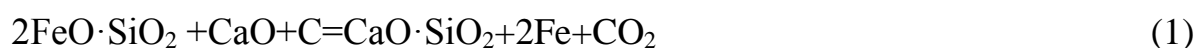
могут содержать до 45,0 % SiO<sub>2</sub> и до 47,0 % FeO. В таких шлаках преобладает аморфная фаза. Кристаллические фазы - пироксены, фаялит и рудные минералы, занимают подчиненное положение и неравномерно распределены в стекле. Шамозит образуется в красном шламе при переработке глинозема по схеме Байера. Состав и количество шамозита в красном шламе зависит от содержания оксидов кремния и железа в исходных бокситах. Содержание шамозита в красном шламе УВЗ (г. Каменск-Уральский) составляет 30-40 %.

Если оксид железа прочно связан с кислым оксидом кремния и его восстановление затруднено, целесообразно в сырьевую смесь перед обжигом вводить основной оксид (CaO или MgO), образующий с оксидом кремния прочное соединение, а оксид железа преобразуется в самостоятельную фазу и его восстановление облегчается. При увеличении количества вводимых основных оксидов будет изменяться основность силикатных продуктов обжига, определяемая по принятому в металлургии показателю  $M_o = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$ . В зависимости от основности можно сформировать необходимый тип силикатной продукции, которую можно производить на основе продуктов обжига. В таблице 1 приведены модули основности силикатной составляющей продуктов обжига, фазы, формирующиеся при данном модуле и продукция, которую можно производить с таким модулем основности.

Таблица 1 – Основность силикатной составляющей продуктов обжига

Наименование показателя	Величина показателя	Фазы, формирующиеся в силикатных продуктах обжига	Возможный тип выпускаемой продукции
Модуль основности	0,7-1,6	Геленит - C <sub>2</sub> AS, волластонит CS, диопсид CMS <sub>2</sub>	Плита минераловатная
Модуль основности	2,0-2,6	Белит - C <sub>2</sub> S, трехкальциевый алюминат C <sub>3</sub> A	Автоклавный газосиликат
Модуль основности	2,7-3,0	Алит - C <sub>3</sub> S, белит - C <sub>2</sub> S, трехкальциевый алюминат C <sub>3</sub> A, браунмиллерит C <sub>4</sub> AF	Портландцемент

При обжиге сырьевых смесей, содержащих фаялит и шамозит, в присутствии оксида кальция в них будут протекать реакции:



В результате протекания реакций 1 и 2 диоксид кремния вступает в реакцию с оксидом кальция с образованием волластонита, а оксид железа преобразуется в самостоятельную фазу. Взаимодействие самостоятельной оксидной железной фазы с углеродом облегчается и ускоряется ее металлизация.

Для проверки данных положений определяли тип и количество фаз, образующихся в условиях восстановительного обжига отвального шлака и красного шлама. Химический состав компонентов сырьевых смесей представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав компонентов сырьевых смесей

Компонент	Содержание, масс. %							
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (FeO)	SO <sub>3</sub>	MgO	Проч.	Δt <sub>прк</sub>
Известняк (CaCO <sub>3</sub> )	56,35	0,04	0,06	0,04	0,02	0,01	0,01	43,4
Кварц (SiO <sub>2</sub> )	0	99,8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Красный шлам	12,10	8,99	12,55	44,89	2,50	0,70	11,53	6,7
Отвальный шлак	8,82	30,64	6,97	31,30	0,75	2,30	13,88	0
Сидерит	7,80	12,60	3,90	38,0	0,00	12,80	0	24,3
Коксовая мелочь	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,10	98,9

Сухие компоненты сырьевой смеси подвергали совместному помолу, увлажняли и прессовали при давлении 50 МПа. Прессованные образцы подвергали обжигу в муфельной печи. Для обеспечения отделения в отвальном шлаке оксида железа от оксида кремния, в сырьевую смесь перед обжигом вводили известняк с интервалом 10 %. Образцы обжигали при температуре 1200 °С с изотермической выдержкой 30 минут. В таблице 3 приведен фазовый состав продуктов обжига на основе отвального шлака.

Таблица 3 – Фазовый состав продуктов обжига на основе отвального шлака

Наименование состава	Содержание фазы, масс. %				
	Диопсид CMS <sub>2</sub>	Геленит C <sub>2</sub> AS	Монтichelл ит CMS	FeO	Прочие
Отвальный шлак	5,3	0	4,8	12,8	77,1
Шлак + 10 % CaCO <sub>3</sub>	45,9	33,9	5,13	3,61	11,46
Шлак + 20 % CaCO <sub>3</sub>	0	7,8	76,13	12,8	3,27
Шлак + 30 % CaCO <sub>3</sub>	0	34,46	41,95	23,07	0,52
Шлак +40 % CaCO <sub>3</sub>	0	16,73	48,77	23,97	10,53

Результаты фазового анализа таблицы 3 свидетельствуют, что с увеличением основности сырьевой смеси количество оксида железа в самостоятельной фазе возрастает до 24,0 масс. %. В силикатной части, при повышении основности формируется диопсид, который при дальнейшем увеличении основности распадается на геленит и монтichelлит. Геленит и монтichelлит имеют низкие модули основности – от 0,7 до 1,6, поэтому на их основе целесообразно производить минераловатную продукцию. Сырьевую смесь на основе отвального шлака и известняка (40 %) подвергали плавке в печи

Таммана. Продукты плавки содержали 24,17 масс. % чугуна и 75,83 масс. % шлака.

На рисунке 1 приведен фазовый состав исходного красного шлака (а) и продуктов обжига красного шлака, содержащего 10 %  $\text{CaCO}_3$  (б).

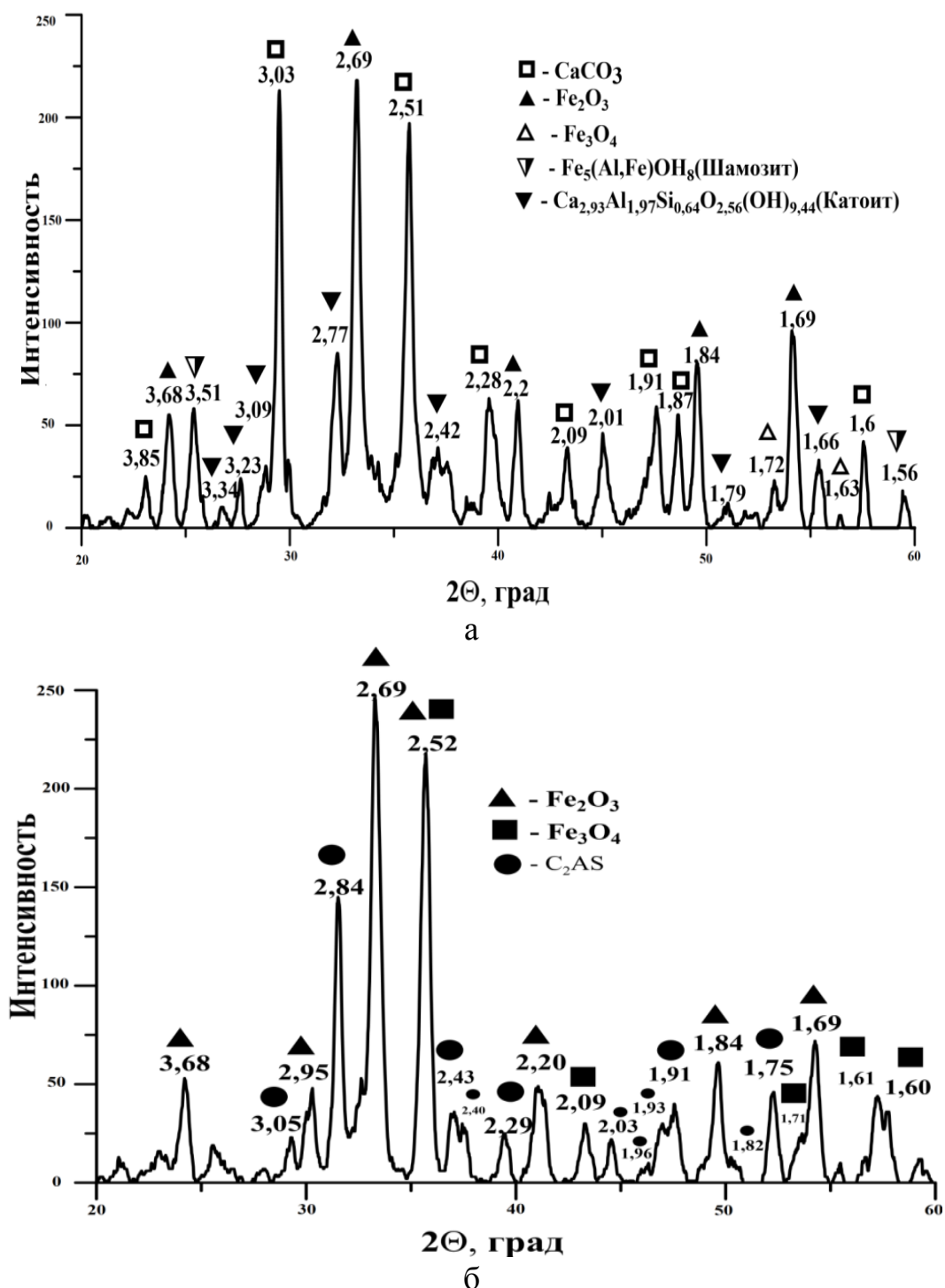


Рисунок 1 – Фазовый состав исходного красного шлака (а) и продуктов обжига красного шлака, содержащего 10 %  $\text{CaCO}_3$  (б)

В таблице 4 приведен фазовый состав продуктов обжига на основе красного шлака.

Таблица 4 – Состав продуктов обжига на основе красного шлама

Состав сырьевой смеси	Содержание фазы, масс. %						
	CaCO <sub>3</sub>	Шамозит	Катоит	Гелени т	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Проч.
Исходный КШ	25,9	8,33	15,12	0	39,5	0	11,15
КШ + 10 масс. % CaCO <sub>3</sub>	0	0	0	29,44	50,15	11,04	9,37
Состав сырьевой смеси	C <sub>2</sub> MF	Ca <sub>1,56</sub> Fe <sub>3,44</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> AF	C <sub>2</sub> S, C <sub>3</sub> S	Проч.
КШ + 20 масс.% CaCO <sub>3</sub>	16,8	7,31	53,75	13,89	0	0	8,25
КШ + 30 масс.% CaCO <sub>3</sub>	0	0	25,64	8,064	46,45	19,83	0,016
КШ + 40 масс.% CaCO <sub>3</sub>	0	0	10,83	7,19	16,67	65,29	0,02

В соответствии с данными таблицы 4, и рисунка 1б при содержании в сырьевой смеси 10 % CaCO<sub>3</sub> все оксидное железо переходит в самостоятельные кристаллические фазы - гематит и магнетит, при этом в продуктах обжига формируется 29,44 масс. % силикатной фазы (геленит) и 61,17 масс. % железоксидных фаз. При дальнейшем увеличении содержания CaCO<sub>3</sub> количество оксидного железа в продуктах обжига уменьшается, а силикатных фаз увеличивается. При максимальном содержании CaCO<sub>3</sub> в силикатной части продуктов обжига формируются фазы портландцементного клинкера - C<sub>4</sub>AF, C<sub>2</sub>S и C<sub>3</sub>S, при общем содержании силикатных фаз масс. % 81,96 и железосодержащих оксидных фаз 18,02 масс. %.

На рисунке 2 приведены данные фазового анализа продуктов восстановительного обжига сырьевой смеси, содержащей 10 % масс. % CaCO<sub>3</sub>, на металлическое железо.

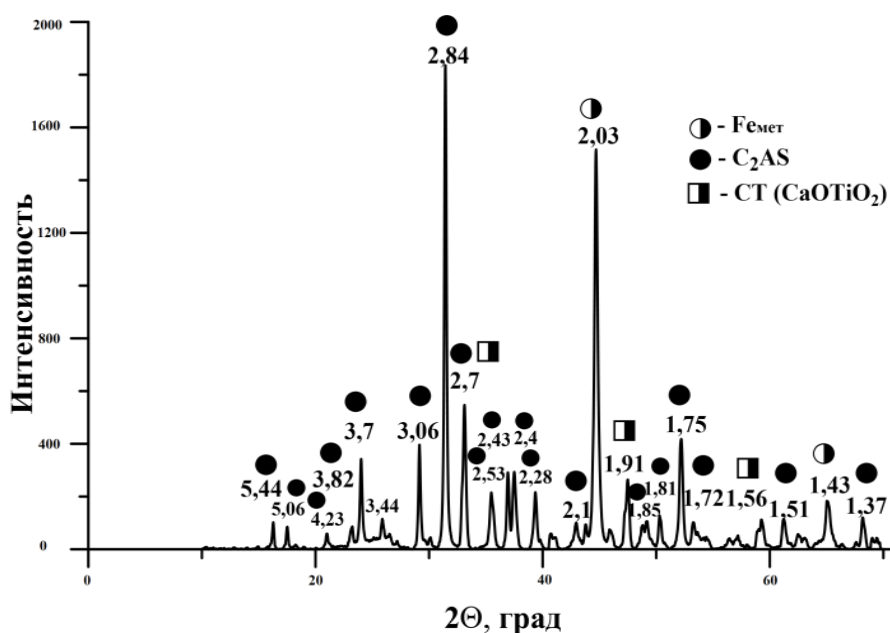


Рисунок 2 – Данные фазового анализа продуктов восстановительного обжига сырьевой смеси, содержащей 10 % масс. % CaCO<sub>3</sub>, на металлическое железо

Из данных рисунка 2 следует, что в продуктах восстановительного обжига, помимо металлического железа и геленита, содержится незначительное количество перовскита ( $\text{CaOTiO}_2$ ). Продукты восстановительного обжига на основе сырьевой смеси с содержанием 10%  $\text{CaCO}_3$  на металлическое железо подвергали разделительной плавке в печи Таммана, при этом в продуктах плавки формировался чугун и геленитовый шлак. Химический состав полученного чугуна приведен в таблице 5.

Таблица 5 – Химический состав полученного чугуна

Наименование материала	Содержание в чугуне, масс. %					
	C	Mn	Si	P	S	Cu + Cr + Ni + Sn + Mo
Чугун	4,31-5,17	0,71-0,80	2,47-4,94	0,74-0,84	0,005-0,013	0,152-0,238

На основе геленитового шлака в соответствии со стандартной методикой рассчитывалась сырьевая смесь для получения типового портландцементного клинкера с модульными характеристиками  $\text{KH} = 0,92$ ;  $n = 2,3$  и  $p = 1,6$ , которая обжигалась в муфельной печи при температуре  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ . Фазовый состав полученного портландцементного клинкера приведен на рисунке 3.

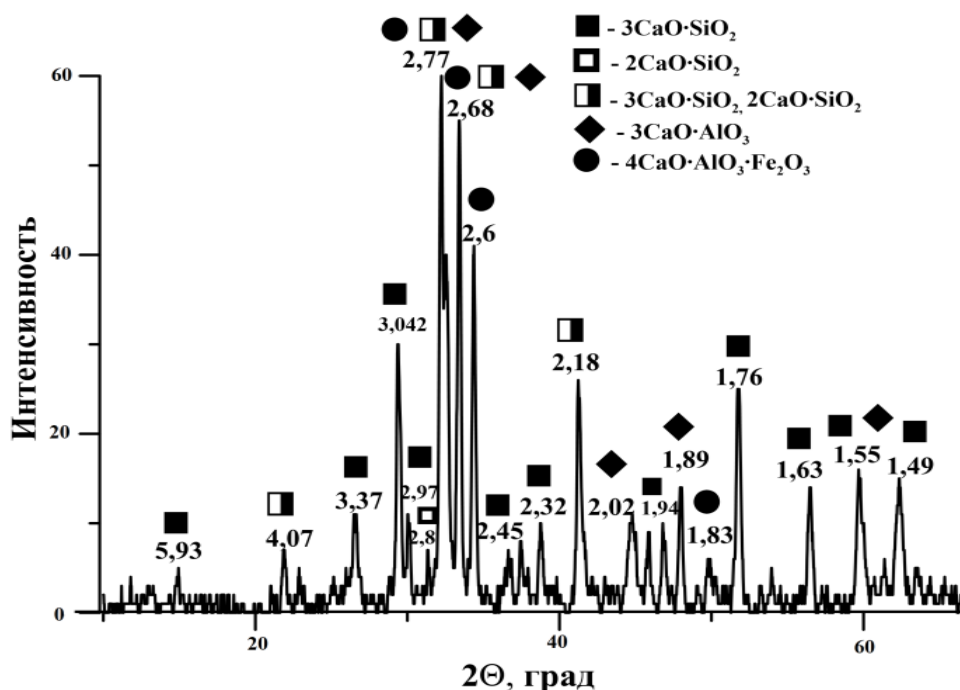


Рисунок 3 – Данные фазового анализа полученного портландцементного клинкера

Полученный портландцементный клинкер подвергался совместному помолу с дигидратом сульфата кальция до тонины помола, соответствующей портландцементу. У портландцемента определялись физико-механические свойства, которые показали, что полученный портландцемент соответствует требованиям ГОСТ 31108 к марке ЦЕМ I 32,5Н.

К природным минералам железорудного сырья, в которых железо связано с основным оксидом, затрудняющим его извлечение, можно отнести



магнезиоферрит  $MgO \cdot Fe_2O_3$ , образующийся в продуктах восстановительного обжига сидеритовых руд Бакальского месторождения. В сидеритах оксид железа прочно связан с основным оксидом  $MgO$ . Для отделения  $MgO$  от  $Fe_2O_3$  лучше всего применить кислотный оксид, например,  $SiO_2$ . Введение  $SiO_2$  в состав сырьевой смеси на основе сидерита позволяет разрушить магнезиоферрит за счет взаимодействия кислого  $SiO_2$  и основного  $MgO$  с образованием силикатов магния - клиноэнстатита  $MgO \cdot SiO_2$  или форстерита  $2MgO \cdot SiO_2$ .

Для определения термодинамического предпочтения и очередности протекания реакций образования клиноэнстатита  $MgO \cdot SiO_2$  и форстерита  $2MgO \cdot SiO_2$  был проведен термодинамический анализ данных реакций с восстановителем и без него. Результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты термодинамических расчетов образования силикатов магния при нагреве сидеритов с восстановителем и без него

Вид реакции	Свободная энергия Гиббса, кДж/моль при температуре, °С					
	0	100	200	300	400	500
$2FeCO_3 + MgCO_3 + SiO_2 + C = MgSiO_3 + 2Fe + 4CO_2 \uparrow$	179,97	112,04	44,37	-22,61	-88,72	-153,81
$2FeCO_3 + MgCO_3 + SiO_2 = MgSiO_3 + Fe_2O_3 + 2CO_2 \uparrow + CO \uparrow$	85,65	36,68	-12,62	-61,83	-110,64	-158,84
$2FeCO_3 + 2MgCO_3 + SiO_2 + C = Mg_2SiO_4 + 2Fe + 5CO_2 \uparrow$	206,02	120,64	35,98	-47,72	-130,29	-211,59
$2FeCO_3 + 2MgCO_3 + SiO_2 = Mg_2SiO_4 + Fe_2O_3 + 3CO_2 \uparrow + CO \uparrow$	111,70	45,29	-21,01	-86,94	-152,21	-216,62

Результаты термодинамического анализа свидетельствуют, что образование клиноэнстатита  $MgO \cdot SiO_2$  и форстерита  $2MgO \cdot SiO_2$  без восстановителя начинается выше температуры 200 °С, а с восстановителем выше температуры 300 °С. Во всем температурном интервале термодинамически предпочтительнее образование форстерита  $2MgO \cdot SiO_2$ , а не клиноэнстатита  $MgO \cdot SiO_2$ . При протекании реакции образования форстерита  $2MgO \cdot SiO_2$ , термодинамически предпочтительнее образование форстерита с одновременным восстановлением железа.

Для экспериментальной проверки возможности разделения магнезиоферрита на силикатную и ферритную фазы с помощью  $SiO_2$ , готовили сырьевые смеси, рассчитанные на формирование в продуктах обжига клиноэнстатита и форстерита. Сырьевые смеси состояли из сидерита, кварца и кокса (табл. 2). Сырьевые смеси гомогенизировали путем совместного помола и брикетировали при давлении 50 МПа. Брикетные нагревали до температуры 1200 °С без изотермической выдержки. У продуктов обжига определяли фазовый состав. Результаты эксперимента показали, что введение в сырьевые смеси на основе сидерита  $SiO_2$  позволяет разрушить магнезиоферрит и сформировать в продуктах обжига форстерит  $2MgO \cdot SiO_2$  и восстановленное

железо. Клиноэнстатит в продуктах обжига не обнаружен, что подтверждает данные термодинамических расчетов.

Фазовый состав продуктов обжига при 1200 °С приведен на рисунке 4, а. Данные фазового анализа свидетельствуют, что в продуктах обжига присутствуют остатки  $\text{SiO}_2$ . Прокалка образцов при температуре 1300 °С позволила полностью связать  $\text{SiO}_2$  с  $\text{MgO}$  и сформировать двухфазную систему железо-форстерит (рисунок 4, б).

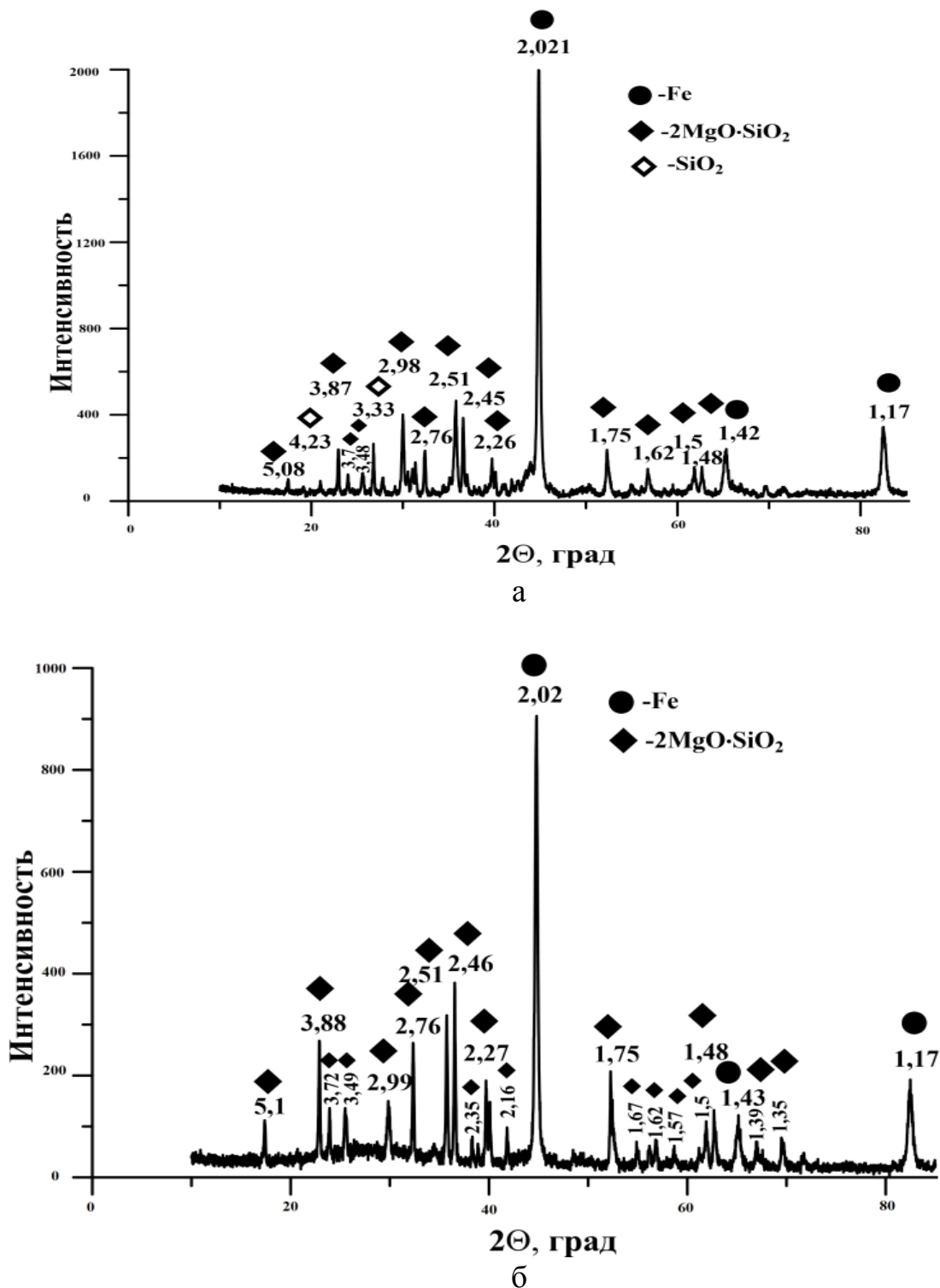


Рисунок 4 – Фазовый состав продуктов обжига сидеритовых брикетов при 1200 °С (а) и при 1300 °С (б)

Экспериментальные данные подтверждают возможность управления фазовым составом продуктов восстановительного обжига бедных природных и техногенных железорудных образований путем введения в состав сырьевой смеси минералов, разрушающих прочные железосиликатные соединения и выводящих оксиды железа в самостоятельную фазу. Если оксиды железа прочно связаны с кислыми оксидами, то в состав сырьевой смеси для обжига вводят основные оксиды, а если оксиды железа прочно связаны с основными оксидами, то в состав сырьевой смеси вводят кислые оксиды. Такое физико-химическое воздействие на сырьевую смесь позволяет обеспечить глубокое извлечение железа даже из бедных техногенных и природных месторождений.

В третьей главе представлены результаты исследований по стабилизации высоко-кальциевых шлаков черной металлургии. Фазовый состав рафинировочных шлаков по содержанию основных оксидов  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  находится в области фазовой диаграммы с содержанием  $\text{CaO}$  от 40 до 80 масс. %,  $\text{SiO}_2$  от 10 до 50 масс. %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 10 до 50 масс. %. Помимо основных оксидов, рафинировочные шлаки содержат примесные оксиды –  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . При проведении исследований использовали модельный шлак, содержащий основные и примесные оксиды. Химический состав модельного шлака приведен в таблице 7.

Таблица 7 – Химический состав модельного шлака

Наименование материала	Содержание в шлаке, масс. %					
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	MnO
Шлак модельный	65,4	14,0	3,4	0,5	9,6	0,4

Для определения изменения фазового состава высоко-кальциевых шлаков в зависимости от содержания корректирующих добавок проводил оптимизация с использованием симплекс-решетчатого планирования. План проведения эксперимента А-В-С в области фазовой диаграммы  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  показан на рисунке 5.

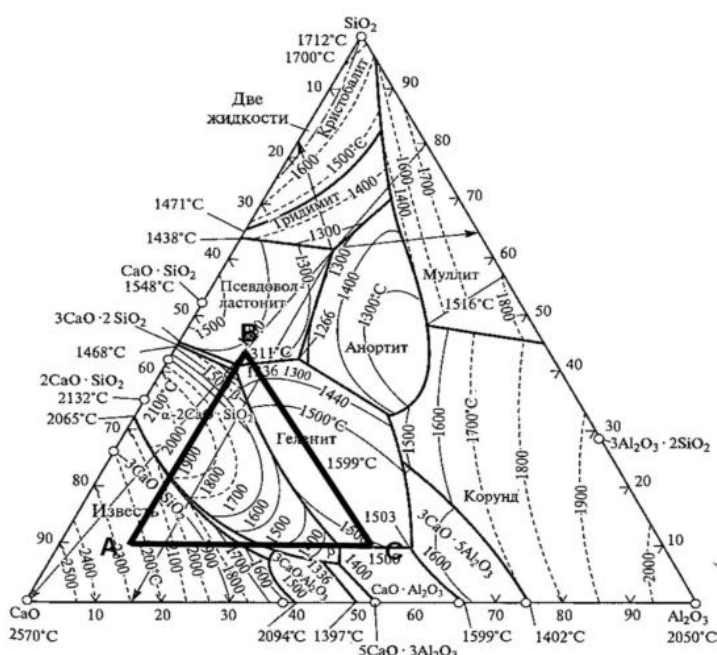


Рисунок 5 – Область плана проведения эксперимента

Варьирование основных оксидов модельного шлака в соответствии с планом проведения эксперимента осуществляли путем введения в модельный шлак кварцевого песка, содержащего 98,9 %  $\text{SiO}_2$  и отходов производства вторичного алюминия (ОПВА). Химический состав ОПВА приведен в таблиц 8.

Таблица 8 – Химический состав ОПВА

Наименование материала	Содержание в ОПВА, масс. %				
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_{\text{мет}}$	$\text{MgO}$	$\text{NaCl}+\text{KCl}+\text{NaF}+\text{KF}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$
Отходы производства вторичного алюминия	20,0-75,0	1,0-10,0	5,0-20,0	5,0-12,0	5,0-20,0

В соответствии с планом проведения эксперимента модельный шлак смешивали с  $\text{SiO}_2$  и ОПВА и помещали в периклазо-графитовый тигель. Тигли с исследуемым образцом шлака нагревали до температуры 1550 °С и замеряли его вязкость.

Замер вязкости проводили в 14 точках, в соответствии с планом проведения эксперимента. После завершения измерений тигли вынимали из печи и помещали в теплоизоляционный блок для медленного охлаждения. Результаты эксперимента описывали полиномом третьей степени. На рисунке 6 в области факторного пространства представлены изолинии функции отклика для вязкости шлака при температуре 1550 °С и зоны существования основных фаз шлака.

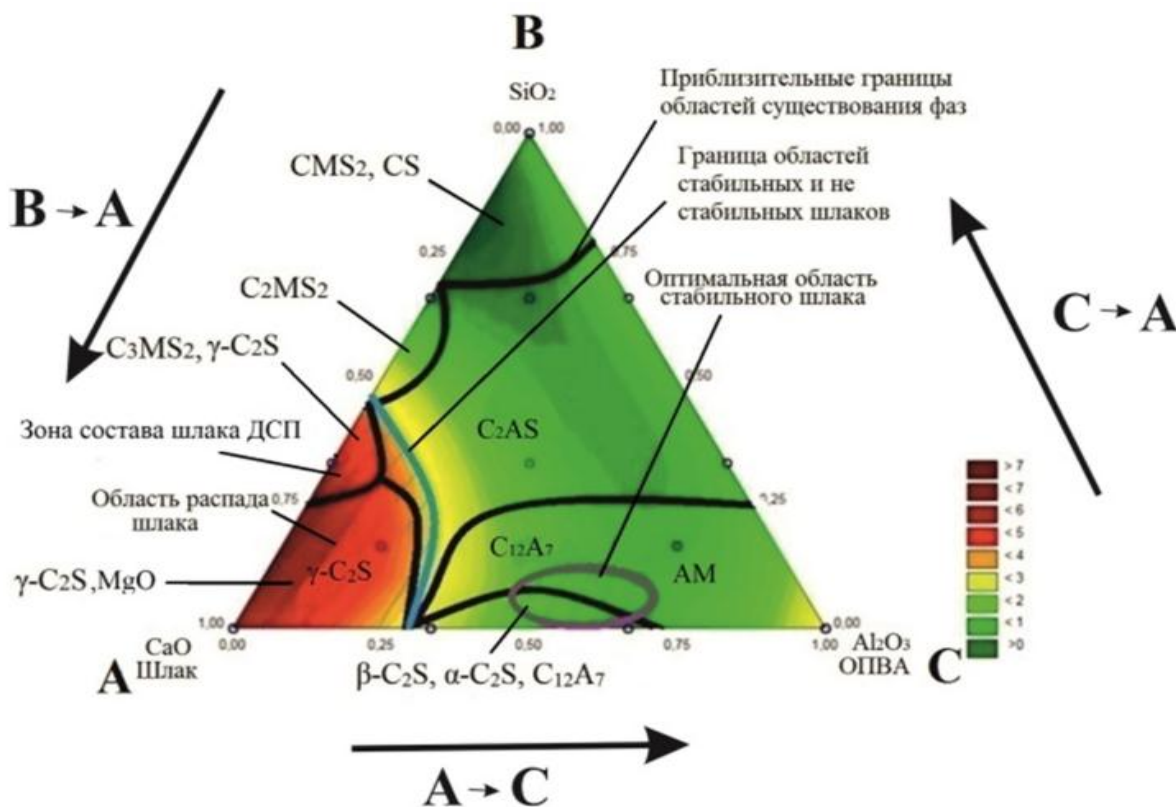


Рисунок 6 – Изолинии функции отклика для вязкости шлака при температуре 1550 °С и области существования основных фаз шлака

Установлено, что введение ОПВА в исследуемую систему позволяет снизить вязкость шлака и при увеличении содержания в модельном шлаке ОПВА он становится стабильным. Минимальная вязкость находится в области диаграммы со значительным содержанием  $\text{SiO}_2$ . В этой области образуются магний силикатные фазы диопсид  $\text{C}_2\text{MS}_2$  и акерманит  $\text{C}_3\text{MS}_2$ , т.е. весь содержащийся в системе  $\text{MgO}$  расходуется на образование этих фаз и содержание свободного  $\text{MgO}$  в шлаке минимально. Это отрицательно сказывается на стойкости футеровки АКП. Оптимальная область стабильного шлака находится в интервале содержания ОПВА в шлаке от 10 до 20 масс. %.

При содержании в шлаке ОПВА менее 10 масс. %, шлак не стабилен, а при содержании более 20 масс. %, в шлаке образуется огнеупорная шпинель  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , которая повышает вязкость шлака. Предварительные испытания по оценке стабилизирующего действия ОПВА проводились методами планирования эксперимента в обширной области факторной диаграммы  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ , с очень большим 13,3 масс.%, интервалом варьирования содержания ОПВА. Поэтому границы оптимальной области содержания ОПВА, в которой обеспечивается стабилизация шлака, определены с большой погрешностью. Механизм действия ОПВА уточняли путем уменьшения интервала варьирования при общем его содержании в шлаке от 10 до 30%, с шагом 2%. Шлак, содержащий ОПВА, помещали в тигли и нагревали до температуры 1350 °C с изотермической выдержкой 2 часа. Модельный шлак содержал значительное количество примесных оксидов, которые могут самостоятельно оказывать стабилизирующее действие на белит ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и др.), поэтому для предотвращения их влияния на процесс стабилизации такой же эксперимент проводили с чистым белитом, синтезированным при температуре 1400 °C из природных минералов  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SiO}_2$  при требуемом стехиометрическом соотношении.

В синтезированный белит вводили расчетное количество ОПВА и смесь помещали в тигли. Тигли нагревали до температуры 1350 °C с изотермической выдержкой 2 ч. После извлечения тиглей из печи их фотографировали, а у продуктов обжига определяли фазовый состав. Фазовый состав модельного шлака с добавкой ОПВА приведен на рисунке 7.

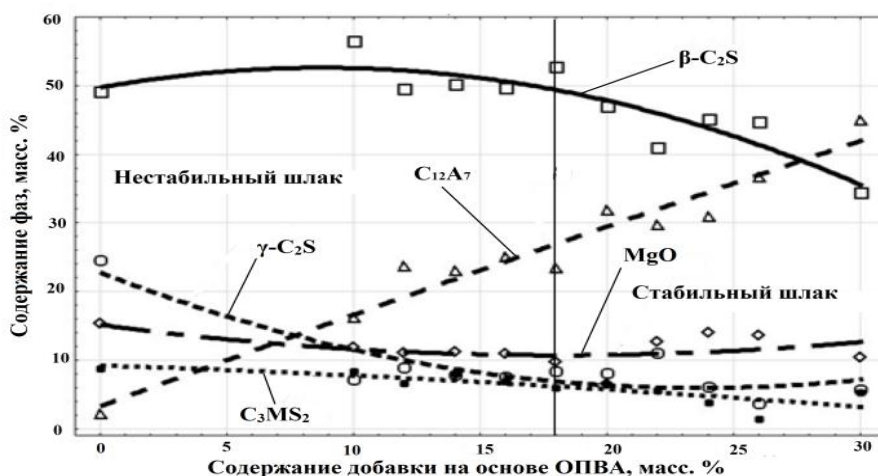


Рисунок 7 – Результаты определения количественного содержания фаз в пробах модельного шлака с добавкой ОПВА

По результатам испытаний можно сделать заключение, что с увеличением содержания в шлаке ОПВА содержание майенита  $C_{12}A_7$  растет, а количество фаз белита уменьшается. На рисунке 8 приведено суммарное содержание фаз белита и майенита в зависимости от количества ОПВА в модельном шлаке.

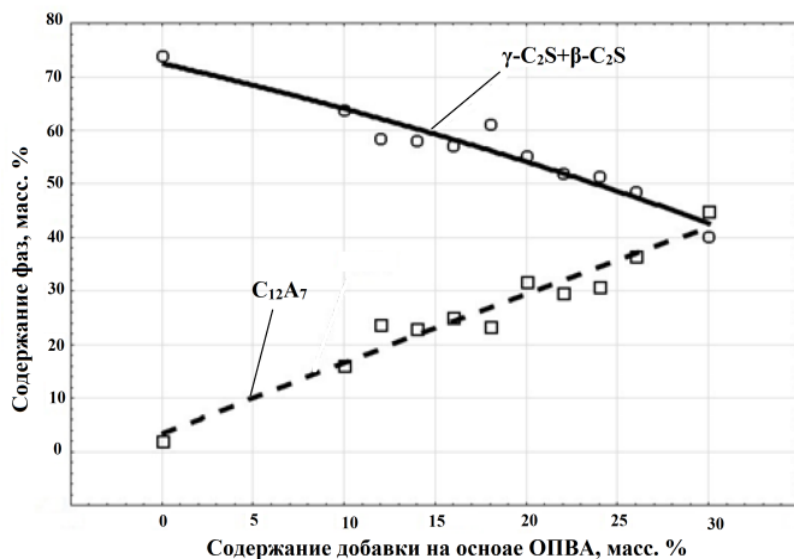


Рисунок 8 – Зависимость содержания фаз белита и майенита от содержания в модельном шлаке ОПВА

Результаты испытаний свидетельствуют, что суммарное содержание белита в модельном шлаке снижается с 70 масс. % в исходном шлаке до 40 масс. % в шлаке, содержащем 30 масс. % ОПВА. Содержание майенита, наоборот, при увеличении содержания в шлаке ОПВА увеличивается с 2 масс. % в исходном шлаке до 45 масс. % в шлаке, содержащем 30 масс. % ОПВА. Данные результаты показали, что при введении ОПВА в модельный шлак реализуется в основном химический способ стабилизации за счет преобразования белита в иные, более стабильные фазы. Результаты определения количественного содержания фаз в пробах синтезированного белита с добавкой ОПВА, приведены на рисунке 9.

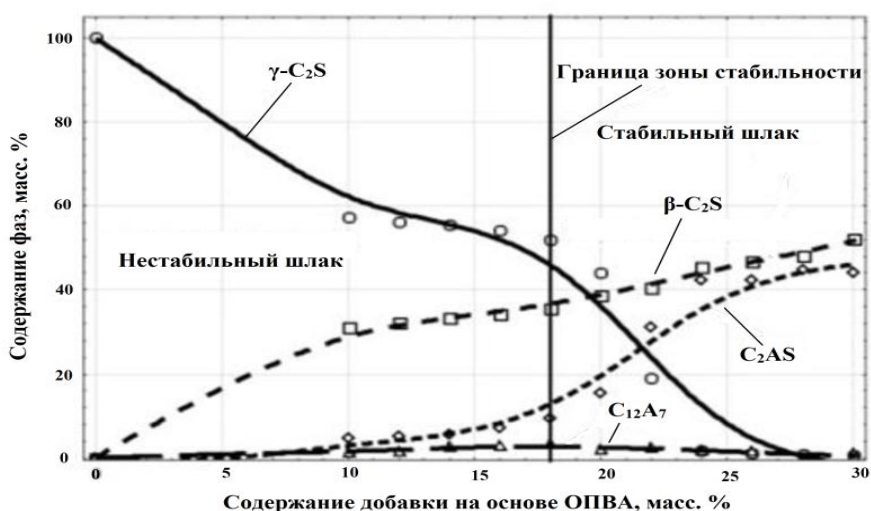


Рисунок 9 – Результаты определения количественного содержания фаз в пробах синтезированного белита с добавкой ОПВА

По результатам испытаний видно, что при полной стабилизации  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  исчезает за счет преобразования части белита в геленит по схеме:



и стабилизации оставшегося белита в  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ . Общее количество белита снижается со 100 до 55 масс.%, а оставшаяся часть белита полностью состоит из  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ . Содержание геленита возрастает с 0 до 45 масс. %. Для обеспечения полной стабилизации шлака, при содержании в нем ОПВА от 10 до 18 масс. %, в состав брикетов на основе ОПВА дополнительно вводили оксидные соединения из группы боратных стабилизаторов белита. В этом случае реализован комплексный метод стабилизации – химический от действия глинозема ОПВА, ионный от действия ионов ОПВА и боратный от действия боратных стабилизаторов.

**В четвертой главе** приведены результаты управления фазовым составом техногенных образований на основе стабилизированного шлака АКП, шлака ДСП и известковых отходов сталеплавильного производства. Оптимизация фазового состава шлаков позволяет сформировать в силикатной части фазы портландцементного клинкера, а в металлической оксиды железа. Оксиды железа восстанавливаются и отделяются от силикатной части в условиях электродуговой плавки с получением чугуна и портландцементного клинкера.

Для оценки совместного влияния шлаков АКП и ДСП на формирование в смеси гидравлически активной фазы  $\text{C}_3\text{S}$  ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) проводили многофакторный эксперимент методом симплекс-решетчатого планирования. При его проведении в качестве факторов варьирования принято содержание в шихте шлака АКП, шлака ДСП и известняка. Химический состав компонентов шихты приведен в таблице 9.

Таблица 9 – Химический состав компонентов шихты, масс. %

Тип шлака	Содержание в шлаке, мас. %							
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\Delta m_{\text{прк}}$
Шлак ДСП	26,20	13,80	3,72	26,00	5,51	6,70	1,69	0,23
Шлак АКП	53,80	8,00	21,60	1,10	1,42	9,80	0,23	0,03
Известковые отходы	54,60	0,20	0,04	0,32	0,00	0,00	0,00	44,00

Интервалы варьирования факторов приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Интервалы варьирования факторов

Наименование фактора	Интервалы варьирования			
	Нижний		Верхний	
	Кодирован. ед.	Натуральн. масс. %	Кодирован. ед.	Натуральн. масс. %
Содержание шлака АКП	0,17	17	0,67	67
Содержание шлака ДСП	0,17	17	0,67	67
Содержание CaCO <sub>3</sub>	0,17	17	0,67	67

Поскольку шлаки ДСП содержат значительное количество оксидов железа, которые не способны формировать гидравлически активные фазы, то нагрев и плавление шлаков осуществляли в восстановительных условиях для перевода оксидов железа в чугун. Для создания восстановительной атмосферы и науглероживания железа в шихту вводили кокс в количестве 5 масс. %. В качестве функции отклика принято содержание в шлаковых продуктах плавки трехкальциевого силиката  $C_3S$  ( $3CaO \cdot SiO_2$ ). Компоненты шихты смешивали в количестве, соответствующем плану проведения эксперимента, плавил в восстановительной среде и медленно охлаждали. После охлаждения определили фазовый состав продуктов плавки. На рисунке 10 представлено распределение образовавшегося алита  $C_3S$  ( $3CaO \cdot SiO_2$ ) в области проведения эксперимента.

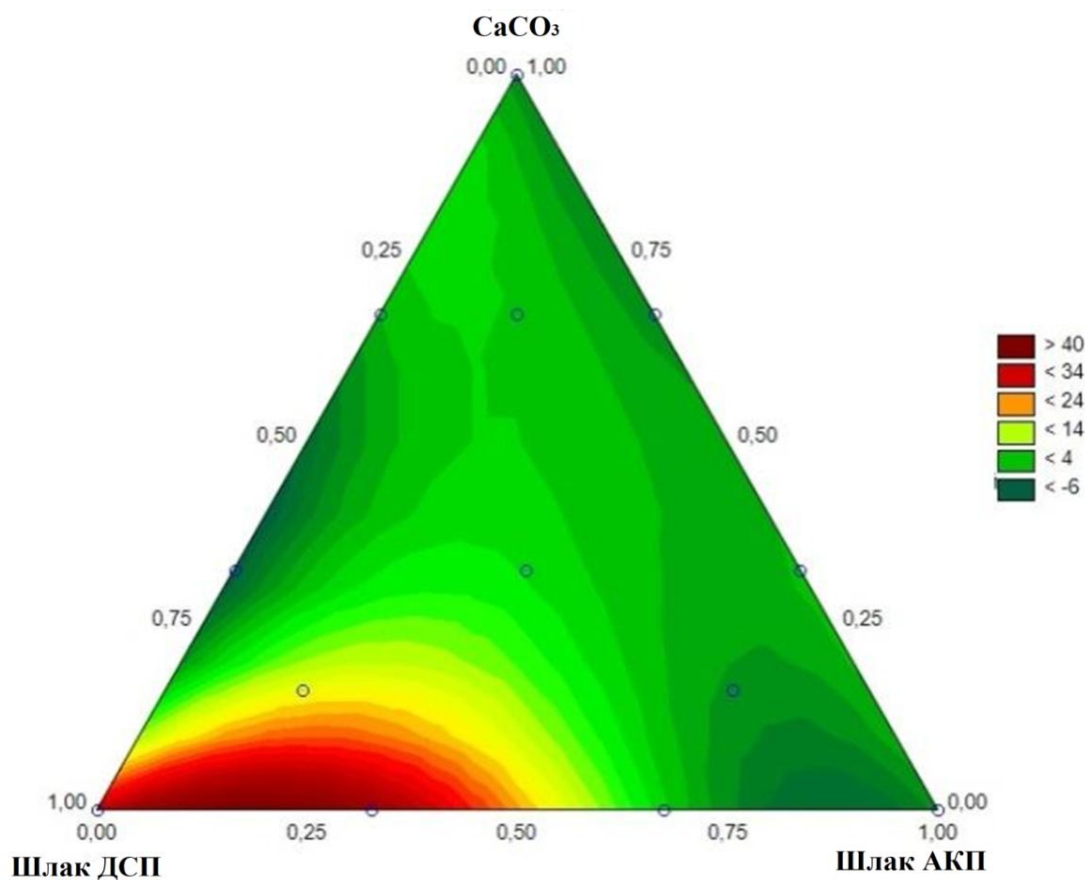


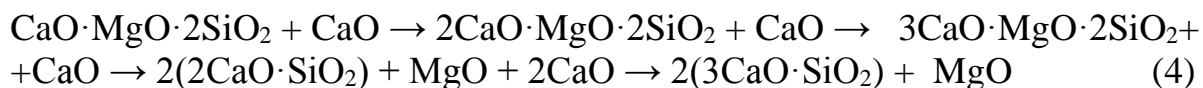
Рисунок 10 – Распределение образовавшегося в продуктах плавки алита  $C_3S$  ( $3CaO \cdot SiO_2$ ) в области проведения эксперимента

Результаты испытаний свидетельствуют, что максимальное количество  $C_3S$  в шлаке образуется при содержании в сырьевой смеси: шлака ДСП – 66%, шлака АКП – 17%, известняка – 17%. При составлении плана эксперимента предполагали, что максимальное количество алита будет сформировано в области факторного плана, с высоким содержанием  $CaO$ , т.е. в области с высоким содержанием шлака АКП. Результаты эксперимента показали, что максимальное количество  $C_3S$  формируется в области с высоким содержанием шлака ДСП. Анализ изменения фазового состава шлака, приведенный на рис. 6, позволяет объяснить полученные результаты. По данным, представленным на



рис. 6, в области факторного плана со значительным содержанием в шлаке  $\text{SiO}_2$  образуется диопсид  $\text{C}_2\text{MS}_2$  ( $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ). Повышение основности в направлении В→А ( $\text{SiO}_2\rightarrow\text{CaO}$ ) приводит к преобразованию диопсида сначала в акерманит  $\text{C}_2\text{MS}_2$  ( $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ), а потом в мервинит  $\text{C}_3\text{MS}_2$  ( $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ). Шлак ДСП содержит значительное количество мервинита. На диаграмме показана зона, соответствующая составу шлака ДСП, содержащему 38 % ларнита -  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  и 16% мервинита  $\text{C}_3\text{MS}_2$ . При дальнейшем повышении основности мервинит распадается с образованием белита  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) и периклаза  $\text{MgO}$ , в результате чего после восстановления оксидов железа шлак в основном будет состоять из белита.

Известь, растворяясь в жидкой фазе, насыщает белит  $\text{C}_2\text{S}$  до алита  $\text{C}_3\text{S}$  и формирует в области с высоким содержанием шлака ДСП максимальное количество алита  $\text{C}_3\text{S}$  ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ). В направлении В-А с повышением основности образуется следующая цепочка последовательных фазовых переходов:



и применительно к шлаку ДСП ветвь этой цепи, начиная с мервинита.

Для определения возможности синтеза на основе шлака ДСП, шлака АКП и корректирующих добавок типового портландцементного клинкера производили расчет сырьевой смеси на формирование в шлаке типового портландцементного клинкера с модульными характеристиками  $\text{KH}-0,92$ ,  $s-2,3$ ,  $p-1,7$ . При плавке в руднотермической печи в металлической части плавки формируется чугун, а в шлаковой - портландцементный клинкер. На рисунке 11 приведены данные фазового анализа клинкера из шлака.

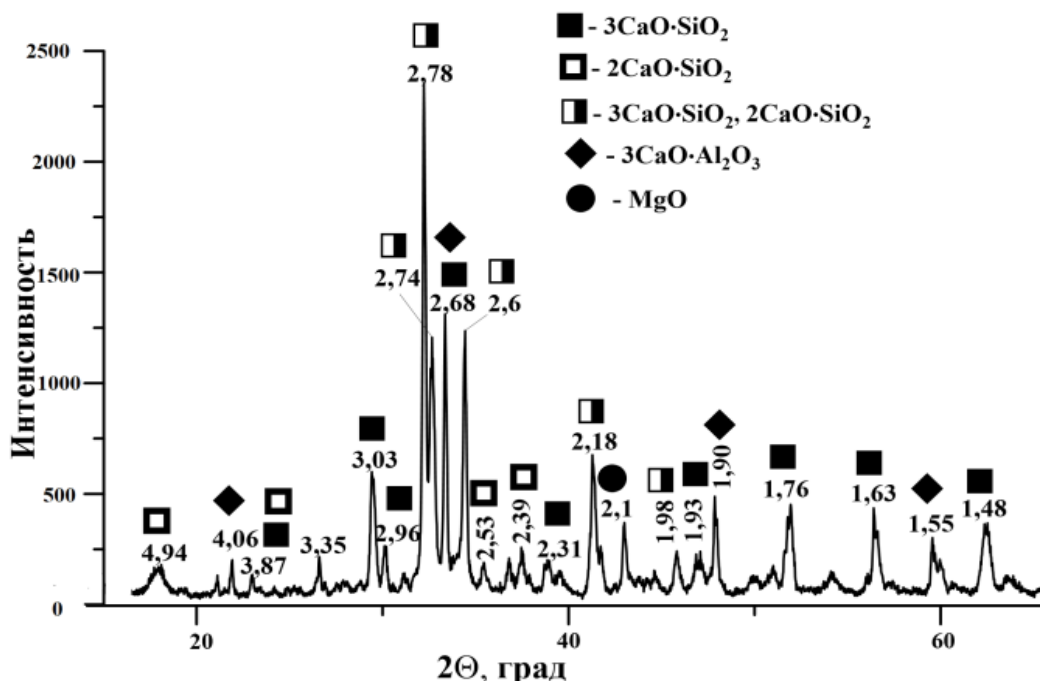


Рисунок 11 – Данные фазового анализа клинкера из шлака

Портландцементный клинкер из шлака содержал, масс. %: 51,3  $C_3S$ , 30,1  $C_2S$ , 10,7  $C_3A$ , 3,8  $MgO$ . Полученный клинкер не содержит железосодержащих фаз (браунмиллерит) и поэтому имеет белый цвет. По содержанию силикатных фаз и  $MgO$  синтезированный портландцементный клинкер полностью соответствует требованиям ГОСТ 31108. Средний выход чугуна и шлака зависит от содержания оксидов железа в шлаке ДСП. В условиях эксперимента выход данных продуктов составил, масс. %: шлак (клинкер) 82, чугун 18. Для увеличения выхода годного чугуна в состав шихты вводили окалину и пыль от печей ДСП. Максимально достигнутый выход чугуна составил 52,0 масс. %. В таблице 11 приведен химический состав полученного чугуна.

Таблица 11 – Химический состав чугуна

Тип продукта	Содержание в чугуне, масс. %				
	C	Mn	Si	P	S
Чугун	3,13	1,26	0,109	0,036	0,021

Химический состав полученного чугуна отвечает требованиям ГОСТ 805 к перелдельному чугуну марки ПЛ 1.

**В пятой главе** представлены результаты по определению влияния прессования на физико-химические свойства и фазовые преобразования фосфогипса. Химический состав исследованного фосфогипса приведен в таблице 12.

Таблица 12 – Химический состав фосфогипса

Вид гипса	Содержание оксидов, масс. %						Содержание $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , масс. %
	CaO	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\Delta m_{прк}$	
Фосфогипс ОАО «СУМЗ»	31,40	44,90	0,89	1,28	1,32	19,68	95,31
Фосфогипс ОАО «ВМУ»	31,76	44,69	0,85	1,06	1,38	19,80	94,80
Природный	32,56	46,51	-	-	-	20,91	99,98

Фосфогипс сушили до постоянной массы и подвергали прессованию при давлениях от 0 до 300 МПа с интервалом 50 МПа. У прессованного фосфогипса определяли фазовый состав и термодинамические характеристики методами дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТГА) и РФА.

Результаты испытаний для температуры начала выделения водяных паров у прессованного фосфогипса приведены в таблице 13 и на рисунке 12.

Таблица 13 – Температура начала выделения водяных паров прессуемых гипсов

Наименование прессуемого материала	Температура начала выделения водяных паров, °С, при давлении прессования, МПа						
	0	50	100	150	200	250	300
Фосфогипс ОАО «СУМЗ»	70,1	74,2	73,4	74,3	70,2	72,2	78,8
Фосфогипс ОАО «ВМУ»	67,5	82,5	95,2	90,3	100,2	100,1	110,1
Природный гипс	114,1	75,2	103,3	107,7	102,2	89,3	92,2

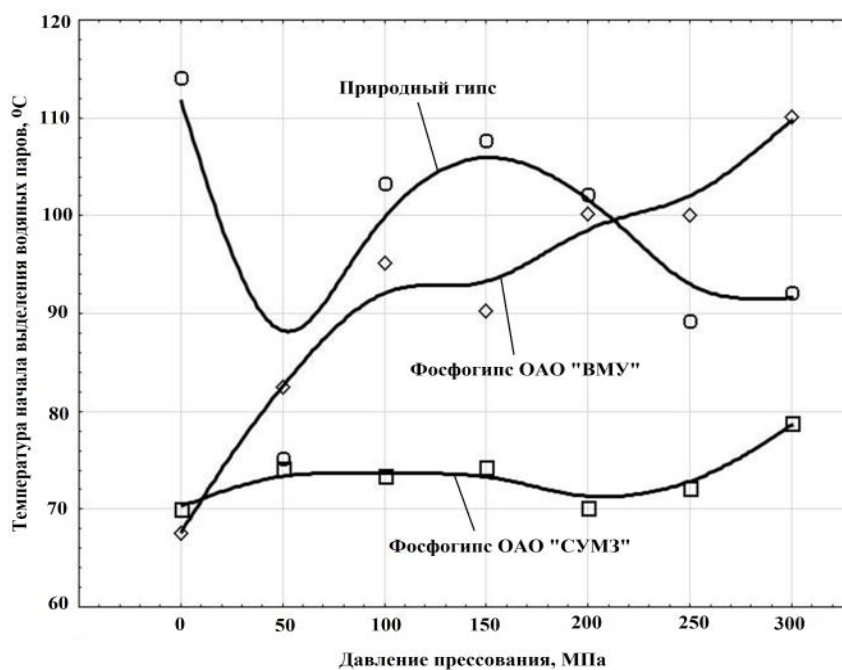


Рисунок 12 – Зависимость температуры начала выделения водяных паров от давления

Результаты испытаний для энтальпии полного эндоэффекта приведены в таблице 14 и на рисунке 13.

Таблица 14 – Энтальпия полного эндоэффекта прессуемых гипсов

Наименование прессуемого материала	Энтальпия полного эндоэффекта кДж/моль при давлении прессования, МПа						
	0	50	100	150	200	250	300
Фосфогипс ОАО «СУМЗ»	118,2	145,6	128,3	152,9	159,7	137,6	166,7
Фосфогипс ОАО «ВМУ»	118,2	157,6	131,3	158,9	160,2	172,0	164,1
Природный гипс	118,2	114,8	116,5	99,1	101,7	105,1	96,8

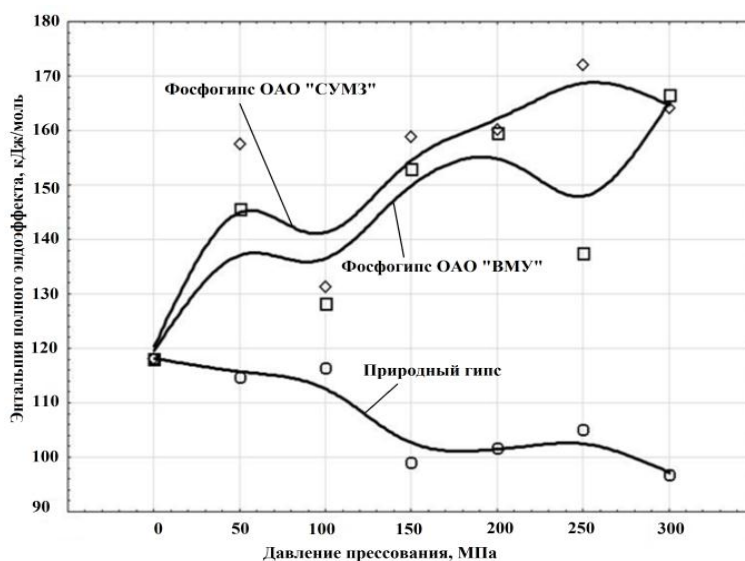


Рисунок 13 – Зависимость энтальпии полного эндоэффекта от давления

Данные ДТГА свидетельствуют, что с увеличением давления прессования, температуры начала выделения водяных паров и энтальпия полного эндозффекта у прессованных фосфогипсов смещаются в область более высоких температур, а у природного гипса наоборот снижается.

Изменение измеряемых параметров происходит не монотонно, а с некоторой цикличностью. Для установления интервалов цикла по данным РФА по известной методике определяли степень кристалличности. Степень кристалличности определяли по дифракционному максимуму межплоскостного расстояния с  $d = 7,5 \text{ \AA}$ , соответствующего кристаллографическому направлению 010. Данные по степени кристалличности сравнивали с удельной энтальпией по данным ДТГА. Сравнительные данные приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Сравнительные данные удельной энтальпии и степени кристалличности прессованных гипсов

Давление прессования, МПа	ОАО «ВМУ»		ОАО «СУМЗ»		Природный	
	К, %	Удельная энтальпия, кДж/моль·%	К, %	Qуд, кДж/моль %	К, %	Удельная энтальпия, кДж/моль·%
0	100	6,87	100	5,97	100	6,25
50	54	8,32	181	9,62	54	6,1
100	56	9,2	72	9,8	68	6,13
150	138	8,4	212	7,76	194	5,39
200	42	9,84	98	10,54	83	5,16
250	22	9,82	124	7,82	81	5,71
300	38	10,25	38	11,37	220	5,2

Данные таблицы 15 свидетельствуют, что при повышении кристалличности тепловой эффект уменьшается, а при уменьшении – увеличивается. Возрастание теплового эффекта в зонах с пониженной кристалличностью связано с увеличением в кристаллогидратах количества дефектов для отжига которых требуется дополнительная энергия. Увеличение количества дефектов в структуре кристаллогидратов гипса должно сказываться на размерах кристаллитов. Для установления данной связи у прессованного природного гипса методами рентгено-структурного анализа определяли параметры кристаллической решетки. Результаты измерений приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Параметры кристаллической решетки прессованного природного гипса

Давление прессования, МПа	Параметры ячейки (Å)	Размер кристаллита (Å)
0	$a=6,5172(9); b=15,2280(25); c=5,6707(8); \beta=118,424(9)^\circ$	805,1
50	$a=6,5105(9); b=15,2354(25); c=5,6728(8); \beta=118,451(9)^\circ$	913,6
100	$a=6,5160(9); b=15,2225(25); c=5,6752(8); \beta=118,466(9)^\circ$	938,7
150	$a=6,5252(9); b=15,2123(25); c=5,6755(8); \beta=118,459(9)^\circ$	939,5
200	$a=6,5248(9); b=15,2191(25); c=5,6731(8); \beta=118,442(9)^\circ$	940,6
250	$a=6,5201(9); b=15,2341(25); c=5,6697(8); \beta=118,421(9)^\circ$	941,8
300	$a=6,5182(9); b=15,2321(25); c=5,6721(8); \beta=118,418(9)^\circ$	942,4

Результаты измерений, приведенные в таблице 16, подтвердили предположение о том, что с увеличением количества дефектов в кристаллической решетке гипса размеры кристаллита увеличиваются. Методами рН метрии было установлено, что давление прессования гипса существенно влияет на изменение величины рН их водной вытяжки. Изменение величины рН объясняется перестройкой структуры дигидрата сульфата кальция при прессовании. В молекуле дигидрата водородная связь самая слабая, поэтому при увеличении давления прессования и энергетического воздействия она может менять свое положение в кристаллической структуре (рекомбинация).

При рекомбинации водородных связей возможно образование молекул  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и ионов  $\text{CaOH}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$ . Образовавшиеся ионы  $\text{CaOH}^+$ ,  $\text{HSO}_4^-$  и молекулы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , вероятно, не являются самостоятельными, а образуют гипотетические молекулы двухводного гипса ( $[\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]^-$ ,  $[\text{CaOH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]^+$ ,  $[\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4]$ ), которые способны длительное время существовать в сухих условиях, но метастабильны в водной среде и склонны к диссоциации на более простые ионы, что проявляется в смещении рН водной вытяжки прессованных гипсов.

**В шестой главе** представлены результаты по определению влияния прессования на процессы восстановления оксидов железа техногенных образований (окалина). По данным фазового анализа окалина содержала, масс. % 43,4 FeO, 27,0 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и 29,6 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при содержании Fe<sub>общ</sub> 73,4 масс. %.

В качестве восстановителя использовали коксик в количестве 15 % сверх стехиометрического соотношения. Окалину подсушивали до постоянной массы. К окалине сверх 100% добавляли коксик и подвергали помолу до удельной поверхности по Блейну около 400 м<sup>2</sup>/кг.

Подготовленную таким образом сырьевую смесь из окалины и восстановителя прессовали при давлениях 100, 200 и 300 МПа. Обжиг прессованной сырьевой смеси осуществляли до температуры 1100 °С в среде аргона с удалением газообразных продуктов из зоны реакции. У сырьевой смеси в процессе обжига определяли термогравиметрические характеристики, а у продуктов обжига фазовый состав. На рисунке 14 приведены данные ДТГА прессованной сырьевой смеси.

Данные ДТГА, приведенные на рисунке 14, свидетельствуют, что начиная с температуры 317-318 °С кривые ДСК выстраиваются строго в соответствии с давлением прессования окалины. ДСК непрессованной окалины занимает верхнее, а прессованной при 300 МПа нижнее положение. Около 600 °С проявляется незначительный эндотермический эффект, величина которого возрастает с увеличением давления прессования. В районе 1000 °С у непрессованной и прессованной при 100 МПа окалин присутствует малый эндотермический эффект. У окалин, прессованных при 200 и 300 МПа, малый эндотермический эффект отсутствует. Начало большого эндотермического эффекта с увеличением давления прессования сдвигается в область более низких температур. Также, с увеличением давления прессования, увеличивается энтальпия образования металлического железа и скорость протекания реакции восстановления.

ДСК/(мВт/мг)

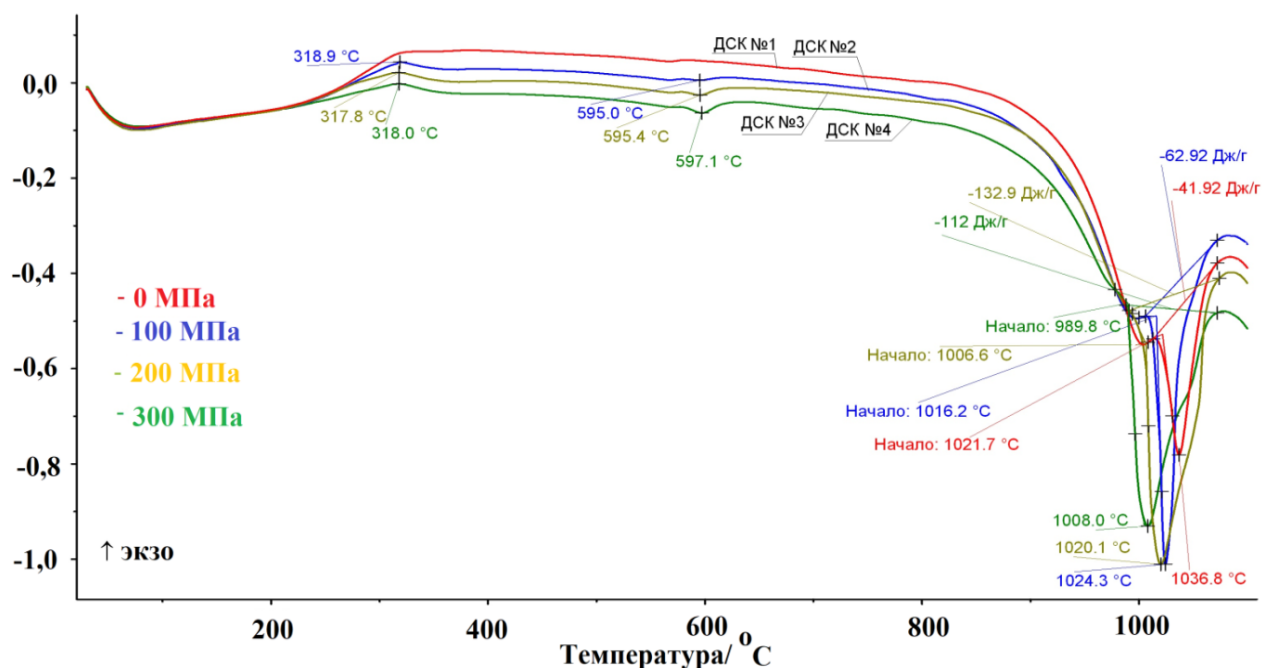


Рисунок 14 – Данные ДТГА прессованной сырьевой смеси

Изменение данных параметров в зависимости от давления прессования приведено в таблице 17.

Таблица 17 – Изменение температуры начала образования металлического железа, величина эндотермического эффекта первой серии

Давление прессования, МПа	Температура начала образования металлического железа, °С	Энтальпия образования металлического железа, кДж/моль
0	1021,7	2,3
100	1016,2	3,5
200	1006,6	7,8
300	989,8	6,6

По данным таблицы 17 можно отметить, что максимальное значение энтальпии наблюдается при давлении прессования 200 МПа. При давлении прессования 200 МПа наблюдается максимальная скорость восстановления окалины (температура 1020,1 °С). В таблице 18 приведен фазовый состав продуктов обжига в зависимости от давления прессования.

Таблица 18 – Фазовый состав продуктов обжига в зависимости от давления прессования

Давление прессования, МПа	Содержание, масс. %				
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	FeO	Fe <sub>мет</sub>	C <sub>мет</sub>
0	4,6	19,9	40,9	34,6	34,6
100	3,2	14,5	32,7	49,6	49,6
200	0	6,5	26,6	66,9	66,9
300	0	4,5	23,5	72,0	71,9

В соответствии с данными таблицы 18, с увеличением давления прессования в продуктах обжига увеличивается содержание металлического железа, а содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{FeO}$  уменьшается. Степень металлизации продуктов обжига с увеличением давления прессования тоже увеличивается. Результаты экспериментальных данных свидетельствуют, что давление прессования окаины оказывает существенное влияние на процессы восстановления ее оксидов железа. Температура начала металлизации с увеличением давления прессования снижается в область более низких температур, а степень металлизации повышается с 34,6 % до 71,9 %. Поскольку с увеличением давления прессования у окаины, также как и у фосфогипса отмечается увеличение энтальпии образования металлического железа и скорости протекания реакции металлизации, то данный эффект с большой степенью вероятности можно объяснить увеличением дефектности кристаллической структуры окаины при увеличении давления прессования.

В седьмой главе представлены результаты экспериментальных исследований по извлечению сульфидных и сульфатных форм цинка из техногенных образований.

Извлечение цинка из сульфидной формы при помощи вельц-процесса затруднено. Вельц-процесс основан на восстановлении оксида цинка до металлического цинка с помощью углеродсодержащего материала по реакции



Оценку термодинамической возможности извлечения цинка по реакции (5) осуществляли путем расчета свободной энергии Гиббса. Результаты расчетов приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Результаты термодинамического анализа возможности извлечения цинка по реакции (5)

Реакция	Свободная энергия Гиббса $\Delta G$ , кДж/моль, при температуре, °С				
	0	800	900	1000	1100
$2\text{ZnO} + \text{C} = 2\text{Zn}\uparrow + \text{CO}_2\uparrow$	447	104	63	21	-18

Результаты расчетов, приведенные в таблице 19, свидетельствуют, что оксидный цинк начинает разлагаться выше температуры 1100 °С, при которой свободная энергия Гиббса становится отрицательной. Именно этот принцип реализуется в вельц-процессе. Для возгона цинка из оксидной формы в присутствии углерода сырьевую смесь следует нагревать выше температуры 1100 °С. В шламах цинк может находиться как в сульфатной, так и в сульфидной формах. В присутствии углерода при нагреве сульфат цинка  $\text{ZnSO}_4$  преобразуется в сульфид по реакции:



или по реакции



Термодинамический анализ реакций (6) и (7) приведен в таблице 20.

Таблица 20 – Результаты термодинамического анализа реакций преобразования сульфатной формы цинка в сульфидную

Реакция	Свободная энергия Гиббса $\Delta G$ , кДж/моль, при температуре, °C				
	0	50	100	150	200
$\text{ZnSO}_4 + 2\text{C} = \text{ZnS} + 2\text{CO}_2\uparrow$	-109,4	-127,6	-145,7	-163,7	-181,7
$\text{ZnSO}_4 + 4\text{C} = \text{ZnS} + 4\text{CO}\uparrow$	139,4	103,6	67,7	31,8	-3,9

Данные, представленные в таблице 20, свидетельствуют, что реакция (6) может протекать при комнатной температуре, а реакция (7) - выше температуры 200 °C. В любом случае, при нагреве в восстановительных условиях выше температуры 200 °C в шламах будет присутствовать только сульфидная форма цинка. Восстановление цинка из сульфидной формы возможно по реакции



Оценку термодинамической возможности извлечения цинка по реакции (8) осуществляли путем расчета свободной энергии Гиббса. Результаты расчетов приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Результаты термодинамического анализа возможности извлечения цинка по реакции (8)

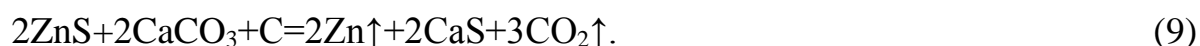
Реакция	Свободная энергия Гиббса $\Delta G$ , кДж/моль, при температуре, °C				
	0	500	1000	1500	2000
$2\text{ZnS} + \text{C} = 2\text{Zn}\uparrow + \text{CS}_2$	660,5	483,0	306,5	133,1	-32,1

Результаты расчетов, приведенные в таблице 21, свидетельствуют, что свободная энергия Гиббса реакции (8) становится отрицательной только выше температуры 2000 °C. Для реализации на практике подобной технологии потребуется использование специальных высокотемпературных агрегатов (например, дуговых печей), что экономически не целесообразно.

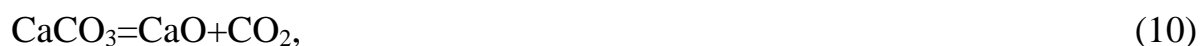
Осуществление обменных реакций с преобразованием сульфидной формы цинка в оксидную возможно с металлами, находящимися в ряду напряжений металлов левее цинка (металлы, имеющие большее сродство к электрону: Li, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Mn. Наиболее привлекательными для преобразования сульфидной формы цинка в оксидную с экономической точки зрения являются соли Ca и Mg, встречающиеся в природе в виде известняка, магнезита и



доломита. При использовании известняка для разложения сульфида цинка и возгона цинка протекает следующая реакция



Данная реакция протекает в несколько стадий. При нагреве до температуры 720 °С начинается разложение известняка по реакции



Разложение известняка завершается при температуре 920 °С. Выше этой температуры протекает обменная реакция



При появлении оксида цинка с ним начинает взаимодействовать углерод и завершает разложение оксида цинка по реакции (5). Оценка термодинамической возможности извлечения цинка по реакции (9) осуществляли путем расчета свободной энергии Гиббса. Результаты приведены в таблице 22.

Таблица 22 – Результаты термодинамического анализа возможности извлечения цинка по реакции (8)

Реакция	Свободная энергия Гиббса $\Delta G$ , кДж/моль, при температуре, °С				
	0	800	900	1000	1100
$2\text{ZnS} + 2\text{CaCO}_3 + \text{C} = 2\text{Zn}\uparrow + 2\text{CaS} + 3\text{CO}_2\uparrow$	742	152	82	12	-56

Данные таблицы 22 свидетельствуют, что протекание реакции (9) возможно выше температуры 1100 °С, при которой свободная энергия Гиббса становится отрицательной. Также результаты расчетов свидетельствуют, что термодинамическое предпочтение протекания данной реакции при температуре 1100 °С выше в 3 раза, чем реакции (5). При проведении работы исследовали шламы от производства синтетических волокон г. Балаково Саратовской обл., металлургические шламы АО «ЕВРАЗ НТМК» (г. Нижний Тагил) и ПАО «Мечел» (г. Челябинск). Оксидный химический состав шламов приведен в таблице 23.

Таблица 23 – Оксидный химический состав шламов

Наименование	Содержание, масс. %						
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>общ</sub>	MgO	Zn	S
Шлам от производства синтетических волокон	20,40	9,10	3,60	1,70	1,20	18,20	13,00
Шлам мартеновского цеха АО «ЕВРАЗ НТМК»	0,90	0,70	0,45	73,90	1,10	5,50	5,50
Шлам ККЦ ПАО «Мечел»	14,90	1,60	0,10	52,20	2,20	0,35	0,18

В таблице 24 приведен фазовый состав исследованных шламов.

Таблица 24 – Фазовый состав исследованных шламов

Наименование	Содержание, масс. %							
	CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	ZnS	Zn <sub>3</sub> O(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>x</sub> Mg <sub>1-x</sub> O
Шлам от производства синтетических волокон	55,41	13,58	18,24	12,77	0	1,20	18,20	13,00
Шлам мартеновского цеха АО «ЕВРАЗ ТМК»	0	0	0	0	11,00	33,20	17,90	37,90
Шлам ККЦ ПАО «Мечел»	13,50	14,63	0	0	1,12	42,84	29,03	0

По данным фазового анализа известняка нет только в шламе мартеновского цеха АО «ЕВРАЗ НТМК». Расчет стехиометрии реакции 9 свидетельствует, что для ее реализации известняк следует ввести только в шлам мартеновского цеха АО «ЕВРАЗ НТМК». Расчетное количество известняка и кокса вводили в сырьевую смесь. Сырьевую смесь гомогенизировали совместным помолом и прессовали при давлении 50 МПа. Брикетты на основе шлама от производства синтетических волокон обжигали при температурах 1100, 1200 и 1300 °С без изотермической выдержки. Брикетты на основе металлургических шламов обжигали только при температуре 1300 °С без изотермической выдержки. Содержание цинковых фаз в продуктах обжига шлама от производства синтетических волокон приведено в таблице 25.

Таблица 25 – Содержание цинковых фаз в продуктах обжига шлама от производства синтетических волокон

Температура обжига, °С	Содержание в пробе, масс. %			Цинковый возгон, масс. %
	ZnS	ZnO	ZnS+ZnO	
0	34,4	0	34,4	0
1100	15,3	9,3	24,6	9,8
1200	10,0	14,8	24,8	9,6
1300	6,87	17,6	24,5	9,93

По данным таблицы 25 с увеличением температуры обжига количество сульфида цинка в пробе уменьшается, а оксида цинка увеличивается, что

свидетельствует о правильности теоретических выводов и возможности реализации предлагаемой технологии.

В таблице 26 приведены данные химического анализа продуктов обжига металлургических шламов.

Таблица 26 – Химический состав продуктов обжига металлургических шламов

Наименование материала	Содержание в материале, масс. %									
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>общ</sub>	Zn	S	C
Шлам мартеновского цеха АО «ЕВРАЗ НТМК»	19,3	20,3	5,4	4,2	2,6	0,3	50,9	0,78	1,1	0
Шлам ККЦ ПАО «Мечел»	24,7	13,2	5,2	6,0	0,9	0,04	47,7	0,17	1,25	0,82

Результаты обжига металлургических шламов при температуре 1300 °С свидетельствуют, что сульфидный цинк практически полностью возгоняется. Продукты обжига шлама от производства синтетических волокон содержат только силикатные оксиды, а металлургические шламы значительное количество оксидов железа. Для придания продуктам обжига шламов свойств ценных товарных продуктов оксиды железа восстанавливали до металлического железа, а силикатные оксиды преобразовывали в портландцементный клинкер. Данные фазового анализа продукта обжига шламов приведены на рисунках 15-17.

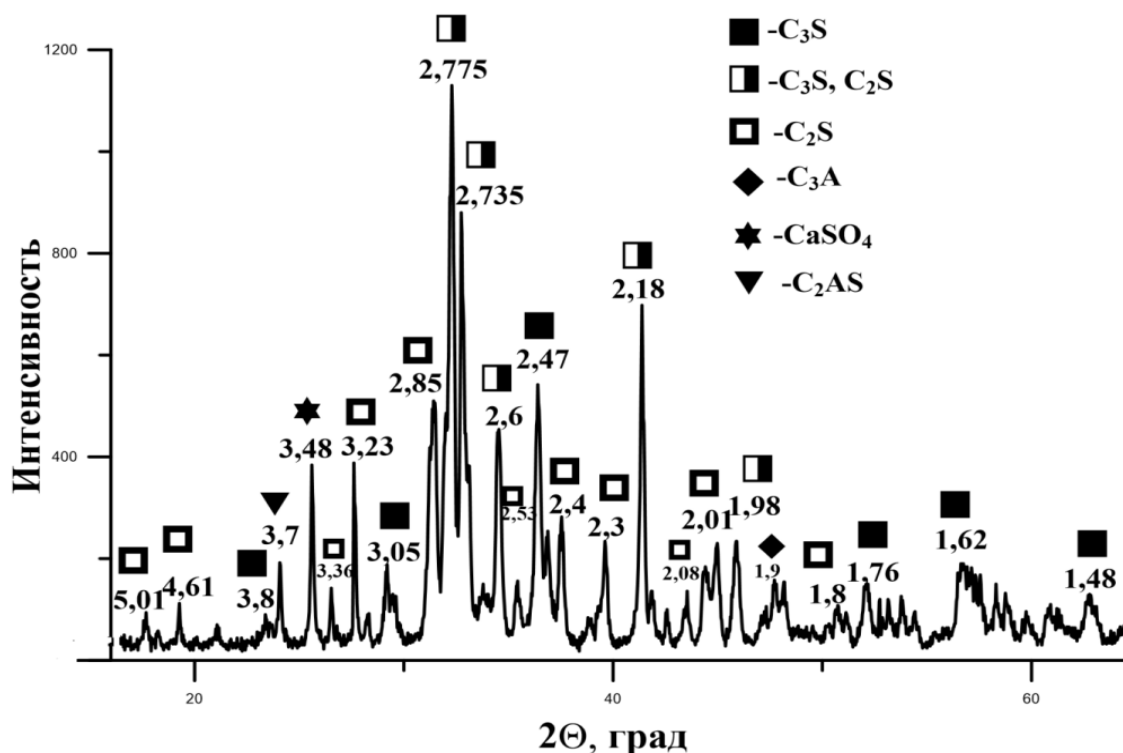


Рисунок 15 – Данные фазового анализа продуктов обжига шлама от производства синтетических волокон

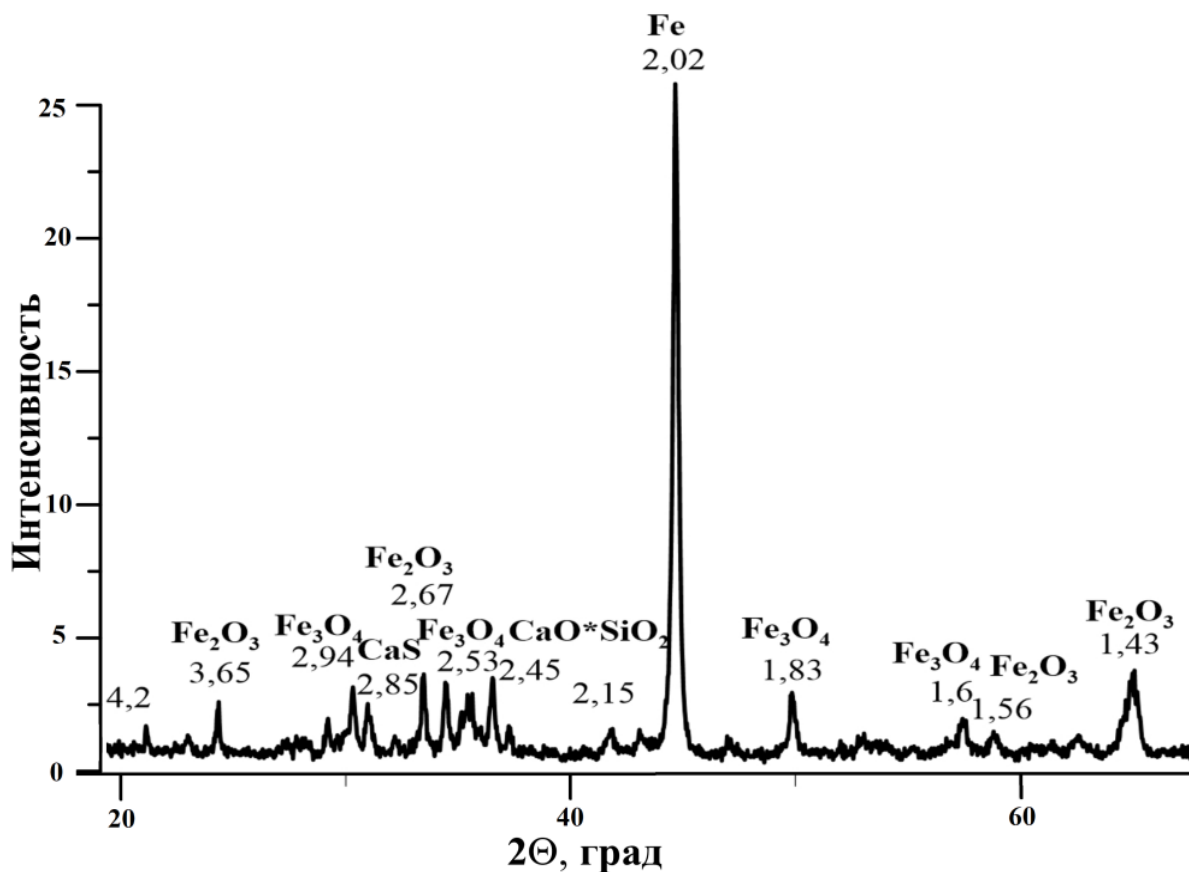


Рисунок 16 – Данные фазового анализа продуктов обжига мартеновского цеха АО «ЕВРАЗ НТМК»

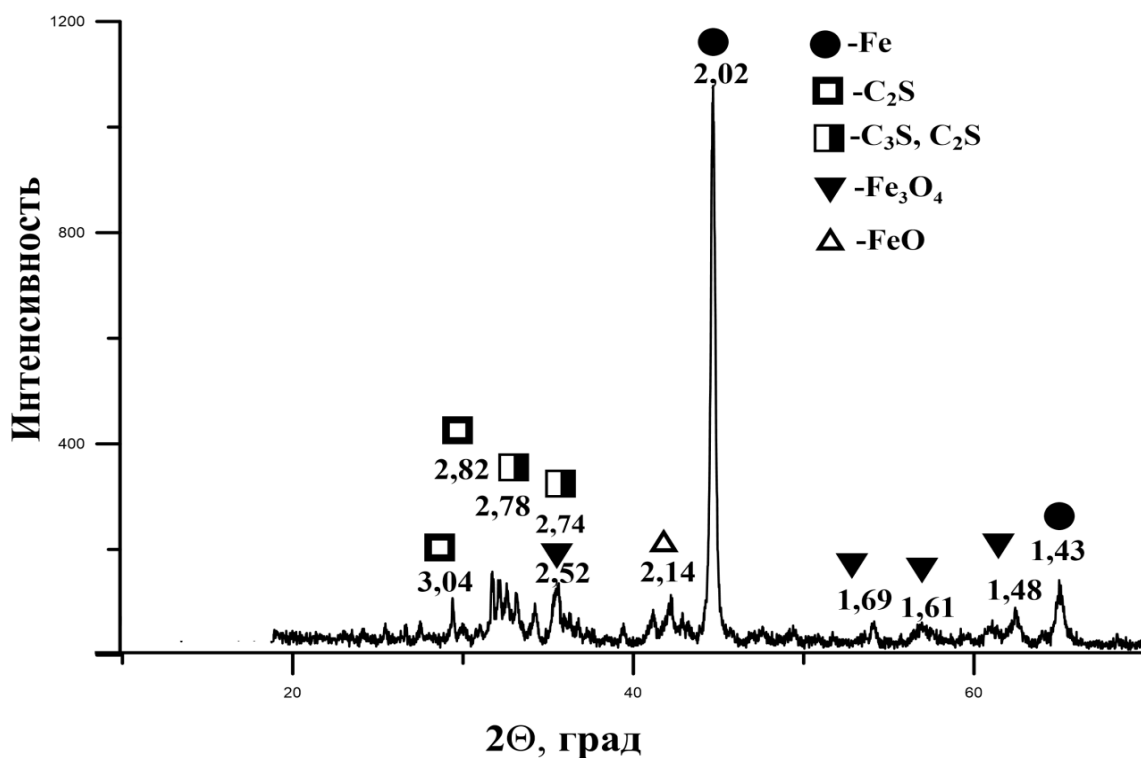


Рисунок 17 – Данные фазового анализа продуктов обжига шлама ККЦ ПАО «Мечел»

Результаты фазового анализа свидетельствуют, что в продуктах обжига шлама от производства синтетических волокон удалось сформировать типовые фазы портландцементного клинкера.

В продуктах обжига металлургических шламов сформировано металлическое железо. Степень металлизации составляет 72-75 %.

**В восьмой главе** описаны результаты опытно-промышленных испытаний разработанных технологий.

Анализ условий формирования техногенных образований позволил разработать эффективные способы их утилизации. Способ управления фазовым составом техногенных образований используется при разработке технологий их пирометаллургической переработки.

На опытном участке ОАО «Ключевской завод ферросплавов» проведены полупромышленные испытания способа управления фазовым составом шлаков производства стали с получением чугуна и портландцементного клинкера (акт).

Налажено производство глиноземсодержащих флюсов с технологическими добавками и их поставка на металлургические предприятия. Глиноземсодержащие флюсы обеспечивают высокую рафинирующую способность шлаков ВОС и их стабилизацию. Глиноземсодержащие флюсы внедрены на ряде предприятий металлургической отрасли.

В 2008 году на территории фосфогипсовых отвалов ОАО «ВМУ» пущен в эксплуатацию участок производства ИГК, реализующий разработанные технологии. Производительность участка по производству ИГК составляла от 10 до 15 т/ч. В 2010 году работа участка остановлена для переоборудования на комплексную переработку фосфогипса с извлечением концентрата РЗМ.

В настоящее время ООО «Производственная Фирма Русеан» на основе разработанной технологии прессования фосфогипса производит гипс полугидрат, сухие строительные смеси и пазогребневые плиты.

Разработана и прошла испытания технология удаления сульфатных и сульфидных форм цинка из окускованных прессованием шламов двух металлургических предприятий.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Определены условия формирования техногенных образований черной и цветной металлургии. Установлено, что в данных отраслях промышленности накапливается три основных типа техногенных образований: шлаки, шламы и пыль газоочистки. В данных техногенных образованиях оксиды железа прочно связаны с кислыми оксидами в фаялите и шамозите, а также могут находиться в стеклофазе. В некондиционном железорудном сырье оксид железа может быть прочно связан с оксидом магния и образует прочную шпинель - магнезиоферрит. В шлаках окислительного рафинирования железо находится в оксидной форме – в виде вюстита  $FeO$  или магнетита  $Fe_3O_4$ . Восстановление железа, находящегося в таком виде в техногенных образованиях, затруднено.

2. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что для обеспечения отделения оксидов железа от кислых оксидов и стеклофазы необходимо перед восстановительным обжигом вводить в сырьевую смесь основной оксид, а для обеспечения отделения оксидов железа от основных

оксидов необходимо перед восстановительным обжигом вводить в сырьевую смесь кислый оксид. Определены типы основных фаз, в которые может быть преобразованы силикатные оксиды и условия восстановительного обжига, обеспечивающие максимальную степень металлизации.

3. Экспериментально установлена и подтверждена в опытно-промышленных условиях возможность совместной переработки шлаков ДСП и АКП с одновременным получением ценных товарных продуктов – передельного чугуна и клинкера белого портландцемента.

4. Разработаны методы комплексной стабилизации шлаков внепечной обработки стали глиноземсодержащими флюсами на основе отходов производства вторичного алюминия (ОПВА) и определены границы самостоятельного действия флюса и совместно с технологическими добавками. Показано, что комплексная стабилизация шлаков возможна за счет одновременной реализации трех способов стабилизации – ионного, боратного и химического.

5. Определены физико-химические и термодинамические особенности окускования фосфогипса и оксидных железосодержащих материалов в условиях динамического прессования. Установлено и экспериментально подтверждено, что с увеличением давления прессования происходит циклическое изменение термодинамических характеристик фосфогипса и железоксидных материалов, проявляющееся в смещении температуры начала разложения кристаллогидратной воды фосфогипса и температуры начала металлизации железоксидных материалов, энтальпии данных процессов и степени металлизации у железоксидных материалов.

6. Установлено и экспериментально подтверждено, что при подготовке техногенных образований к металлизации прессование оказывает существенное влияние на степень металлизации оксидного железа. При увеличении давления прессования от 0 до 300 МПа степень металлизации увеличивается в 2 раза. В присутствии жидкой силикатной фазы в условиях развитой диффузии ионов давление прессования не оказывает существенного влияния на процесс металлизации. Предложен ионно-диффузионный механизм восстановления оксидов железа, позволяющий описать наблюдаемые эффекты.

7. Определены термодинамические и физико-химические особенности удаления сульфидных и сульфатных форм цинка из техногенных образований в процессе пирометаллургической переработки с преобразованием продуктов переработки в ценные товарные продукты. После удаления цинка железосодержащие хвосты пирометаллургической переработки преобразованы в металлофлюсы со степенью металлизации от 72 до 92%, а силикатные хвосты преобразованы в портландцементный клинкер.

### **Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.**

Разработанный в процессе выполнения работы общий методологический подход по переработке проблемных техногенных образований, в которых оксиды железа связаны с кислыми или основными силикатными оксидами, рекомендуется использовать при разработке технологий восстановительного обжига железосодержащих шламов АО «Камыш-Бурунского железорудного

комбината» и шлама монохроматного производств АО «Русский хром 1915». Предварительная оценка возможности переработки данных шламов с помощью восстановительного обжига показала, что в процессе такого обжига в шламе АО «Камыш-Бурунского железорудного комбината» образуется фаялит ( $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ), в котром оксид железа прочно связан с оксидом кремния, а при восстановительном обжиге шлама монохроматного производств АО «Русский хром 1915» образуется магнезиоферрит ( $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ ), в котором оксид железа прочно связан с основным оксидом.

**Цитируемая литература:**

1. Валуев, Д.В. Технологии переработки металлургических отходов / Д.В. Валуев, Р.А. Гизатулин. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – 196 с.
2. Демин, Б.Л. Технические решения по переработке самораспадающихся шлаков / Б.Л. Демин, Ю.В. Сорокин, Е.Н. Щербаков, В.А. Топоров, А.И. Степанов, Р.Я. Шарафутдинов, А.В. Мурзин // Черная металлургия: Бюллетень научно-технической информации. – 2012. – № 12. – С. 63-70.
3. Алпатова, А.А. Исследование процесса пылеулавливания при дуговом нагреве металла и свойств пыли с целью ее утилизации: дис... канд. техн. наук: 05.16.07: защищена 24.11.2016: утв. 05.04.2017 / Алпатова Анна Андреевна. - М., 2016. - 158 с. - Библиогр.: с. 134-141.
4. Классен, П.В. Гранулирование фосфогипса методами окатывания и прессования / П.В. Классен // Химическая промышленность. – 1976. – № 10. – С. 757-759.
5. Адоньев, С.М. Пылегазовые выбросы предприятий черной металлургии / С.М. Адоньев, О.В. Филипьев. – М.: Металлургия, 1973. – 200 с.

**Основное содержание работы изложено в публикациях:**

*В научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ:*

1. Михеенков, М.А. Прессование как способ повышения физико-механических свойств гипсового вяжущего / М.А. Михеенков // Вестник МГСУ. – 2009. – № 3. – С. 173-182.
2. Михеенков, М.А. Прессование как способ повышения водостойкости гипсового вяжущего / М.А. Михеенков // Вестник МГСУ. – 2009. – № 4. – С. 158-167.
3. Михеенков, М.А. Искусственный гипсовый камень на основе фосфогипса / М.А. Михеенков // Цемент и его применение. – 2009. – № 5. – С. 81-84.
4. Михеенков, М.А. Особенности производства искусственного гипсового камня на основе фторангидрита / М.А. Михеенков // Цемент и его применение. – 2009. – № 6. – С. 52-53.
5. Михеенков, М.А. Изменение рН дигидрата сульфата кальция при прессовании / М.А. Михеенков // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2010. – № 1(613). – С. 27-36
6. Михеенков, М.А. Уточнение термодинамических характеристик прессованных гипсов техногенного и природного происхождения / М.А. Михеенков, // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2010. – № 2(614). – С. 22-28.
7. Михеенков, М.А. Влияние прессования на структурные превращения фосфогипса и разработка технологии получения вяжущих материалов и строительных изделий на его основе / М.А. Михеенков // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Строительство и архитектура. – 2010. – № 15(191). – С. 25-27.
8. Михеенков, М.А. Производство искусственного гипсового камня / М.А.

Михеенков, В. Ким, Л.И. Полянский // Строительные материалы. – 2010. – № 7. – С. 13-17.

9. Алямовская, И.С. Сравнительный анализ  $\alpha$  и  $\beta$  полугидратов сульфата кальция/ И.С. Алямовская, Н.Е. Дариенко, М.А. Михеенков // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2010. – № 8(620). – С. 41-52.

10. Михеенков, М.А. Прессование как способ получения сульфатированных гидравлических вяжущих / М.А. Михеенков // Вестник МГСУ. – 2011. – № 1-1. – С. 131-141.

11. Михеенков, М.А. Разработка гидравлического гипса с добавкой цементов, содержащих сульфатированные клинкерные фазы/ М.А. Михеенков, И.Ж. Кабиров, В.М. Михеенков // Вестник МГСУ. – 2012. – № 5. – С. 107-113.

12. Леонтьев, Л.И. Технологические особенности переработки сталеплавильных шлаков в строительные материалы и изделия / Л.И. Леонтьев, О.Ю. Шешуков, В.С. Цепелев, М.А. Михеенков, И.В. Некрасов, Д.К. Егиазарьян // Строительные материалы. – 2014. – № 10. – С.70 -73.

13. Леонтьев, Л.И. Технологические особенности переработки шлаков ДСП и АКП в строительные материалы и опыт утилизации рафинировочного шлака в ОАО «СТЗ» / Л.И. Леонтьев, О.Ю. Шешуков, М.А. Михеенков, А.И. Степанов, М.В. Зуев, И.А. Степанов // Сталь. – 2014. – № 6. – С.106 -109.

14. Михеенков, М.А. Придание сталеплавильным шлакам свойств минеральных вяжущих веществ / М.А. Михеенков, О.Ю. Шешуков, И.В. Некрасов, Д.К. Егиазарьян, Д.А. Лобанов // Сталь. – 2016. – № 3. – С. 66-69.

15. Шешуков, О.Ю. Стабилизация рафинировочных шлаков путем корректировки их фазового состава / О.Ю. Шешуков, И.В. Некрасов, М.А. Михеенков, Д.К. Егиазарьян, Л.А. Овчинникова // Сталь. – 2016. – № 5. – С. 12-15.

16. Шешуков, О.Ю. Оптимизация состава шлака внепечной обработки стали с целью повышения стойкости огнеупоров и возможности утилизации шлака / О.Ю. Шешуков, М.А. Михеенков, И.В. Некрасов, А.А. Метелкин, Д.К. Егиазарьян // Metallurg. – 2018. – № 8. С. 9-12.

17. Шешуков, О.Ю. Изменение фазового состава сидеритов Бакальского месторождения при нагреве / О.Ю. Шешуков, М.А. Михеенков, Е.А. Вязникова, А.С. Быков, Л.Б. Ведмидь // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2018. – Т. 61. – № 11. – С. 891-897.

18. Темников, В.В. Опыт переработки шлаки установки ковш-печь в АО «ЕВРАЗ НТМК» / В.В. Темников, О.Ю. Шешуков, М.А. Михеенков, А.А. Метелкин // Metallurg. – 2020. – № 6. С. 23-26.

19. Клеоновский, М.В. Термодинамическое моделирование восстановления цинка из шламов черной металлургии/ М.В. Клеоновский, О.Ю. Шешуков, М.А. Михеенков, Е.Ю. Лозовая // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2022. – Т. 65. – № 3 (65). – С. 170-178.

*В журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science.*

20. Leontiev, L. Optimization of phase composition of high-calcium-content slag for stabilization and obtaining of hydraulic properties / L. Leontiev, O. Sheshukov, M. Mikheenkov, I. Nekrasov, D. Yegiazayan // International Journal of Material Research V. 107. – 2016. – № 3. – P. 269-276.



21. Sheshukov, O. Mechanism of ion-diffusion solid-phase reduction of iron oxides of technogenic origin in the presence of the liquid phase and without it / O. Sheshukov, M. Mikheenkoy, L. Vedmid, I. Nekrasov, D. Yegiazayan // *Metals*. – 2020. – № 10(12). – P. 1-12.

22. Sheshukov, O. Mechanochemical Activation effect on technogenic Ion oxide reduction kinetics / O. Sheshukov, M. Mikheenkoy, L. Vedmid, D. Yegiazayan // *Materials*. – 2022. – V.15. – № 1. – P. 320.

*В других изданиях.*

23. Михеенков, М.А. Новая технология переработки Бакальских сидеритов с получением железосодержащих материалов / М.А. Михеенков, О.Ю. Шешуков, Е.А. Вязникова, Л.А. Овчинникова // *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. – 2016. – № 6 (1398). – С. 39-42.

24. Шешуков, О.Ю. Опыт использования глиноземистого алюминийсодержащего флюса при ковшевой обработке «безалюминиевых» сталей / О.Ю. Шешуков, И.В. Некрасов, М.А. Михеенков, Д.К. Егизарьян, Д.А. Лобанов, О.В. Неугольников, Б.А. Иванов // *Новые огнеупоры*. – 2017. – № 3. – С. 75-77.

25. Шешуков, О.Ю. Влияние фазового состава рафинировочного шлака на стойкость футеровки агрегата ковш-печь / О.Ю. Шешуков, И.В. Некрасов, М.А. Михеенков, Д.К. Егизарьян, Л.А. Овчинникова, И.Д. Кашеев, К.Г. Земляной, В.А. Каменских // *Новые огнеупоры*. – 2016. – № 3. – С. 95-102.

*Монографии:*

1. Михеенков, М. Структурообразование, свойства и применение прессованного фосфогипса / М.А. Михеенков: монография. – LAP Lambert Academic Publishing: Saarbrücken. 2011. – 284 с.

2. Шешуков, О.Ю. Вопросы утилизации рафинировочных шлаков сталеплавильного производства / О.Ю. Шешуков, М.А. Михеенков, И.В. Некрасов, Д.К. Егизарьян, А.А. Метелкин, О.И. Шевченко: монография. – Екатеринбург: НТМСТ УрФУ, 2017. – 208 с.

*Патенты на изобретения:*

1. Пат. 2215707 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С04В 28/14. Способ утилизации фосфогипса / Гордеев И.В., Ковешников А.В., Михеенков М.А., Овцын В.Е., Чуваев С.И., Шубин В.И.; патентообладатель. – № 2002130843/03; заявл. 19.11.2002; опубл. 11.10.2003. Бюл. № 31. – 6 с.

2. Пат. 2405654 Рос. Федерация, МПК<sup>7</sup> В22D 41/00. Смесь для теплоизоляции поверхности жидкого металла / Михеенков М.А.; Патентообладатель: ООО «Ремонтно-строительный центр». – №2009141041/02; заявл. 05.11.2009; опубл. 10.12.2010. Бюл. № 34. – 3 с.

3. Пат. 2415093 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С04В 11/24. Способ получения водостойкого гипсового вяжущего / Михеенков М.А.; патентообладатель: Михеенков М.А. – № 2009138170/03; заявл. 15.10.2009; опубл. 27.03.2011. Бюл. № 9. – 5 с.

4. Пат. 2469968 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С04В7/42. Сырьевая смесь для синтеза сульфатированного цемента / Михеенков М.А., Черный М.Л., Машкин А.Е., Пастухов А.М.; патентообладатель ООО «УралЭкоМет». – № 2011123193/03; заявл. 08.06.2011; опубл. 20.12.2012. Бюл. № 35. – 5 с.

5. Пат. 2470880 Российская Федерация, МПК7 С04В 7/36. Способ получения цементов. Авторы: Михеенков М.А., Полянский Л.И., Ветошкин А.В., Кобелев М.В.; патентообладатели: Михеенков М.А., Полянский Л.И., Ветошкин А.В., Кобелев М.В. № – 2010146939/03; Заявл. 17.11.2010; опубл. 27.12.2012. Бюл. № 36. – 10 с.

6. Пат. 2505504 Российская Федерация; МПК7 С04В 28/14. Композиционное водостойкое гипсовое вяжущее / Зуев М.В., Мамаев С.А., Михеенков М.А., Степанов А.И.; Патентообладатель: ООО «Эверест». – № 2012129933/03; Заявл. 13.7.2012; опубл. 27.01.2014. Бюл. № 3. – 8 с.

7. Пат. 2527430 Российская Федерация, МПК С04В 7/36. Способ корректировки состава портландцементного клинкера на основе высокосульфатной сырьевой смеси / Михеенков М.А.; патентообладатель: Михеенков М.А. – № 2013112990/03; заявл. 22.03.2013; опубл. 27.08.2014. Бюл. № 24. – 14 с.

8. Пат. 2525394 Российская Федерация, МПК С04В7/36, С21В15/00. Способ переработки оксидных железосодержащих материалов / Михеенков М.А., Шешуков О.Ю., Некрасов И.В., Леонтьев Л.И., Чесноков Ю.А., Паньков В.А., Овчинникова Л.А.; патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН). – 2013129413/03; Заявл. 26.06.2013; опубл. 10.08.2014. Бюл. № 22. – 11 с.

9. Пат. 2605410 Российская Федерация, МПК С21С 7/076. Шлакообразующая смесь для рафинирования металла / Михеенков М.А., Некрасов И.В., Шешуков О.Ю., Овчинникова Л.А., Маршук Л.А., Егиазарьян Д.К.; патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН). – № 2015119723/03; Заявл. 25.05.2015; опубл. 20.12.2016. Бюл. № 35. – 8 с.

10. Пат. 2629424 Российская Федерация, МПК С21В 3/04. Способ переработки отходов сталеплавильного производства с получением портландцементного клинкера и чугуна / Михеенков М.А., Шешуков О.Ю., Некрасов И.В.; патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН). – № 2016115677/03; заявл. 21.04.2016; опубл. 29.08.2017. Бюл. № 25. – 9 с.

11. Пат. 2639199 Российская Федерация, МПК С21С7/076. Способ получения синтетического флюса для сталеплавильного производства / Михеенков М.А., Шешуков О.Ю., Некрасов И.В., Егиазарьян Д.К.; патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН). – № 2016122823; заявл. 08.06.2016; опубл. 20.12.2017. Бюл. № 35. – 8 с.

12. Пат. 2705483 Российская Федерация; МПК С22В 1/245. Способ брикетирования железосодержащих отходов в виде окалина / Ведмидь Л.Б., Михеенков М.А., Шешуков О.Ю., Некрасов И.В.; патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН). – № 2019102317. заявл. 28.01.2019; опубл. 07.11.2019. Бюл. № . 31. – 8 с.



