**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**
**НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ**

**МЯНОВСЬКА ЯНА ВАЛЕРІЇВНА**

УДК 669.743.1-196.66.971.2

# НАУКОВІ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ ЗАЛУЧЕННЯ У МЕТАЛУРГІЙНЕ ВИРОБНИЦТВО ТЕХНОГЕННИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ РОЗШИРЕННЯ СИРОВИННОЇ БАЗИ МЕТАЛУРГІЇ

Спеціальність 05.16.02–Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів

**АВТОРЕФЕРАТ**
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Дніпро – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національній металургійній академії України Міністерства освіти і науки України, м. Дніпро.

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
**Пройдак Юрій Сергійович**,
Національна металургійна академія України МОН України, проректор з наукової роботи, м. Дніпро.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
**Грищенко Сергій Георгійович,**
Генеральний директор Центру управління проектами в галузі видобутку та переробки металургійної сировини - ЦУП «Трансрудмет», м. Київ

доктор технічних наук, професор
**Сігарьов Євген Миколайович,**
Дніпровський державний технічний університет МОН України, завідувач кафедри металургії чорних металів ім. професора В.І. Логінова, м. Кам'янське

доктор технічних наук, професор
**Лялюк Віталій Павлович,**
Навчально-науковий технологічний інститут Державного університету економіки і технологій, завідувач кафедри металургійних технологій, м. Кривий Ріг

Захист відбудеться «30» квітня 2021 р. об 11-00 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.084.03 при Національній металургійній академії України за адресою: 49600, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 4.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національної металургійної академії України за адресою: 49600, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 4.

Автореферат розісланий «25 » березня 2021 р.

В/о Вченого секретаря
спеціалізованої вченої ради Д 08.084.03,
доктор технічних наук, професор Вадим Селівьорстов

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Україна має потужну гірничорудну промисловість і займає сьоме місце у світі за обсягами виробництва мінеральної сировини. Щорічний видобуток гірської маси з діючих природних родовищ України становить ~2 млрд.т. Внаслідок відсутності раціональних технологій переробки сировини низької металургійної якості понад 60…70% видобутих матеріалів накопичується у відвалах, формуючи техногенні родовища. Рівень використання відходів промислових виробництв України, на відміну від передових країн світу, в яких він досягає 80%, становить лише 12…15%. Для України утворення значної кількості вторинних матеріалів є однією з важливих проблем для навколишнього середовища. Різні види матеріалів техногенних родовищ розглядаються як вторинні джерела цінних мінералів, які можуть направлятися на переробку і повторне промислове використання. На сьогодні в Україні обсяги цих відходів перевищують 25 млрд. т, займаючи площу понад 150 тис. га, яка відчужена у АПК України. Так, за різними оцінками, у відвалах та хвостосховищах Криворізьких гірничо-збагачувальних комбінатів міститься до 13 млрд. т розкривних порід та до 6 млрд. т відходів збагачення бідних залізних руд. За роки експлуатації збагачувальних виробничих потужностей Покровського гірничо-збагачувального комбінату у шламонакопичувачах заскладовано до 130 млн.т шламу від збагачення марганцевої руди. Відомо, що при збагаченні марганцевої руди об’єм «хвостів» мокрої магнітної сепарації складає до 6% від переробленої сировини, а відходів флотації – до 45%.

Особливої актуальності набуває питання залучення у виробництво некондиційної за фракційним складом мінеральної сировини. Дрібнодисперсні продукти збагачення мають значний потенціал застосування після розробки раціональних технологічних рішень щодо їх попередньої підготовки перед використанням в процесах спікання, які дозволяють одержувати оґрудковану сировину заданого фракційного, хімічного складу та відповідної міцності. Використання дрібнодисперсних продуктів збагачення марганцевої руди фракції 0-1 мм, які мають кристалічну структуру та важко окомковуються, потребує обґрунтування та експериментальної перевірки способу попередньої підготовки перед спіканням, насамперед застосування ефективного в’яжучого та обґрунтування його впливу на показники міцності гранул при використанні їх в процесі агломерації. Важливим є наукове обґрунтування та розробка інноваційних технологічних рішень і раціональних за витратами сировини, енергії та часу процесів для забезпечення високих показників металургійної якості продуктів, одержаних з використанням матеріалів техногенного походження - раціонального хімічного, компонентного та фазового складу, механічної міцності, ступеню відновлювальності, рафінуючої здатності тощо.

Значна увага дослідників приділена використанню залізовмісних матеріалів техногенного походження - Азарян А.А., Вілкул Ю.Г., Євтехов В.Д., Учитель О.Д., Олійник Т.А., Ковальов Д.А., Тараканов А.К., Лялюк В.П., Стовпченко Г.П., Сігарьов Є.М., Копач П.І., Григорєв І.Є. та інші. Дослідженню характеристик, збагаченню та подальшої агломерації дрібних марганцевих концентратів присвячені праці зарубіжних науковців M.Tangstad, S.E.Olsen,

B.Sorensen, O.Ostrovsky, B.Singh, Li Zhang, RS Braga. Відомі українські науковці внесли значний вклад у розвиток виробництва марганцевих феросплавів Гасик М.І., Грищенко С.Г., Куцін В.С., Пройдак Ю.С., Гладких В.А., Овчарук А.М., Ольшанський В.І, Лапін Є.В., Філіппов І.Ю., Шуваєв С.П. та інші.

Поставлена загальна проблема залучення у металургійне виробництво техногенних відходів для розширення сировинної бази гірничо-металургійного комплексу України включає вирішення взаємопов'язаних задач: теоретичного обґрунтування фізико-хімічних умов, створення яких дозволить досягнути більш повного використання потенціалу корисних властивостей техногенних матеріалів, розробки ресурсозберігаючих, енергоефективних технологічних рішень по їх реалізації в основних процесах виробництва металів та сплавів. Їх вирішення засновано на результатах термодинамічного моделювання, дослідження кінетичних особливостей фізико-хімічних процесів, які мають місце при спіканні залізорудних та марганцевих агломератів і подальшому використанні продуктів спікання при виплавці чавуну і феросплавів; виробництві шлакоутворюючих матеріалів з заданим функціональним призначенням шляхом теплової обробки вихідних сумішей компонентів-відходів. Створення раціональних за витратами сировини, енергії та часу технологічних схем з визначенням ефективних способів зовнішньої дії на умови реалізації процесів, що досліджуються, дозволить забезпечити досягнення високих показників якості інноваційних матеріалів, повернути у металургійне виробництво матеріали техногенних родовищ для розширення сировинної бази гірничо-металургійного комплексу України та вирішити проблему ресурсозбереження, знизити залежність феросплавного виробництва України від імпорту марганцевої сировини шляхом використання низькосортних концентратів фракції 0-1мм збагачення марганцевої руди.

Тому робота, яка спрямована на наукове обґрунтування та розробку інноваційних технологій виробництва металів та сплавів з використанням техногенних відходів, орієнтованих на покращення стану навколишнього середовища, раціональне використання природних ресурсів сировини та палива та розширення сировинної бази гірничо-металургійного комплексу України, є актуальною, а одержані наукові і практичні результати сприятимуть розширенню застосування техногенних матеріалів у виробництві металів та сплавів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**. Поставлені і отримані в дисертаційній роботі конкретні рішення актуальної проблеми в області теорії і технології одержання металів та сплавів з використанням відходів техногенних родовищ відповідають пріоритетним напрямкам розвитку науки і техніки України на період до 2020 року згідно з п.3 «Енергетика та енергоефективність» і п.4 «Раціональне природокористування» статті 3 Закону України від 11.07.2001 № 2623-III; Державної програми з розвитку науки і техніки (згідно закону України № 2519-17 від 12.10.2010 р.); Програми поліпшення екологічного стану Дніпропетровської області за

рахунок зниження забруднення навколишнього середовища на 2007–2015 р.р., затвердженої Головою обласної ради 04.12.2007 р.

Розділи даної роботи входили до складу прикладних держбюджетних та госпдоговірних тем: «Розробка, промислове опробування і впровадження технології спікання марганцевого агломерату з використанням в шихті концентрату 2 сорту фракції 0-1 мм до 100%. Оцінка впливу використання даного агломерату на техніко-економічні показники виплавки феросилікомарганцю. Розробка оптимального шихтового та електричного режиму ведення плавки з мінімізацією можливого погіршення досягнутих техніко-економічних показників в умовах ПАТ НЗФ» №ДР 0114U003799; «Виробництво інноваційних вуглецевмісних матеріалів з використанням біомаси для зменшення витрат непоновлюваних енергетичних джерел та застосування в енергоємних металургійних технологіях», №ДР 0117U002341; «Моделювання технології виробництв агломерату з основністю 1,6 од. в відповідності з технологічними умовами ПГЗКа з максимальною часткою залучення руди ПрАТ «СУХА БАЛКА», № ДР 0114U003798; «Розробка рекомендацій по утилізації залізомістячих шламів ПАО «МК «Азовсталь» при одержанні металізованої сировини» №ДР 0111U005961; «Створення фізико – хімічних моделей, аналіз та дослідження окислювально - відновлювальних процесів переробки змішаних залізних руд та техногенних відходів металургії» № ДР 0110U003242; «Розробка фізико-хімічних основ і нових технологій переробки покривних порід Криворізького басейну та хвостів збагачення з метою підвищення вмісту заліза та одержання окускованого цільового продукту» № ДР 0111U002926.

**Мета та завдання дослідження**. Метою роботи є теоретичне узагальнення і аналіз фізико-хімічних процесів, експериментальні дослідження та розробка інноваційних технологічних рішень та рекомендацій щодо залучення у металургійне виробництво сировини техногенних родовищ та матеріалів рослинного походження для розширення сировинної бази гірничо-металургійного комплексу України, забезпечення. раціонального використання природних ресурсів сировини та палива з вирішенням проблемних екологічних завдань, які орієнтовані на покращення стану навколишнього середовища.

Для досягнення поставленої мети в дисертації поставлено ряд взаємопов'язаних завдань:

- встановити доцільність залучення в основні металургійні переділи техногенних матеріалів видобутку та переробки мінеральної сировини та оцінити наявні ресурси марганцю та заліза, які знаходяться в техногенних родовищах;

- дослідити мінералогічну мікроструктуру рудних марганцевих концентратів і дрібнодисперсного концентрату збагачення марганцевої руди;

- визначити раціональні схеми попередньої підготовки дрібнодисперсних відходів збагачення марганцевої та залізної руди для їх використання в металургійних процесах;

- встановити раціональну кількість відходів збагачення марганцевої руди у вихідній шихті для спікання з одержанням агломерату достатньої міцності на

основі формування раціонального складу фазових складових агломерату для застосування в процесах виробництва феросплавів;

- встановити умови одержання низькокремністого феросиліцію при використанні хвостів збагачення залізної руди в якості компонента шихти;

- встановити раціональні технологічні умови одержання залізорудного агломерату з використанням руди взамін концентрату та провести дослідні спікання;

- встановити вплив матеріалів рослинного походження на процеси відновлення залізовмісних відходів та залучення металізованого продукту в якості замінника частини брухту в сталеплавильних агрегатах; дослідити вплив електрохімічної дії на відновлення гематиту у складі окислених залізистих кварцитів;

- встановити раціональний склад шлакоутворюючих сумішей цільового призначення для рафінування металів з залученням до їх складу матеріалів рослинного походження та техногенних відходів металургійного виробництва;

- провести оцінку сучасного стану та проблем отримання низькофосфористих марганцевих феросплавів з визначенням активності фосфору для багатокомпонентної системи Fe-Mn-P-C та встановити залежність вмісту фосфору від складу сплаву та температури, теоретично обґрунтувати та експериментально визначити показники рафінування марганцевих сплавів з високим вмістом фосфору шляхом регулювання окислювального потенціалу системи та обробки оксидними сумішами;

- провести термодинамічний аналіз рівноваги фаз в системі метал-шлак-газ стосовно складної гетерогенної системі Mn-Si-Fe-Ca-P-C-O і оцінити вплив параметрів на рівноважний розподіл елементів між фазами в процесі взаємодії марганцевих шихт з вуглецем;

- виконати термодинамічне обґрунтування, лабораторну перевірку та промислове спікання дослідного марганцевого агломерату АМНВ-2Г з використанням дрібнодисперсних марганцевих концентратів 2 сорту фракції 0-1 мм;

- впровадити в учбовий процес одержані теоретичні та експериментальні дані при викладенні спеціальних дисциплін фахової підготовки магістрів за освітньою програмою «Дослідження та розробка технологій в металургії».

**Об’єкт дослідження**: металургійна технологія переробки марганцевих та залізорудних матеріалів техногенних родовищ, що утворюються при видобутку та збагаченні вихідної сировини, виробництво марганцевого і залізорудного агломерату, шлакоутворюючі суміші для рафінування сплавів та позапічної обробки, електрометалургійна технологія виплавки марганцевих феросплавів.

**Предмет дослідження**: фізико-хімічні та масообмінні процеси при спіканні марганцевих та залізорудних дрібнодисперсних концентратів техногенного походження, процеси формування фазових мінеральних мікроструктур марганцевого агломерату; розподілення компонентів шихтових матеріалів при одержанні силікомарганцю, процеси дефосфорації високо фосфористих лігатур шлакоутворюючими сумішами на основі матеріалів техногенного походження.

**Методи дослідження**. Теоретичні дослідження процесів агломерації концентратів базуються на основних положеннях фізичної хімії і теорії металургійних процесів. Розрахунки термодинамічної рівноваги оксидних систем, адекватних агломераційним, основані на теорії Гіббса та реалізовані за допомогою комп'ютерних програм (модуль «Equilib» програми «FASTSage6.0»; для визначення внутрішньої будови марганцевої руди та марганцевих концентратів залучені рентгенівські методи дослідження - рентгенівський дифрактометр ДРОН-2; морфологічний аналіз спеченої суміші і вихідних компонентів проводили за допомогою растрового електронного мікроскопа NeoScope II (фірми Jeol, Японія); фактографічний аналіз зразків агломератів виконали за допомогою РЕМ-106И (SELMI, Україна); дослідження зразків мікроструктур феросплавів виконали на оптичному мікроскопі NEOFOT-32; використаний метод фізико-математичного моделювання, математичної статистики для обробки результатів. Усі експериментальні дослідження виконані з використанням повіреного і сертифікованого, відповідно до діючої нормативно-правової бази, обладнання та устаткування.

**Наукова новизна отриманих результатів.**

1. Науково обґрунтовано і вперше експериментально доведено можливість повернення 50…70% (проти звичайного 10…15 %) дрібнодисперсного (фракції 0-1 мм) марганцевого концентрату 2 сорту в шихту виробництва марганцевого агломерату за рахунок використання реагенту торф гідроксидний (РТГ) у кількості 5…7% з одночасним підвищенням міцності гранул огрудкованої шихти вдвічі (з 1,62 за традиційним методом до 3,27), що досягається зв'язуванням крупних (300…450 мкм) і мілких зерен (2,4…3,2 мкм) гуматом натрію зі складу РТГ.

2. Уперше встановлено феномен збільшення міцності готового агломерату за рахунок звуження зони горіння палива та підвищення температури в цій зоні шляхом укладки на поверхню агломераційного пирога двокомпонентного теплоізолюючого шару товщиною 15…25 мм (зі звороту 3…5 мм та активного торфу у кількості 5%) з температурою запалювання 250-300°С, яка є меншою ніж у основного палива шихти (600-750°С) й підвищує швидкість загоряння та кількості спеченого окисленого твердого розчину $CaO \cdot Mn_2O_3$ й зменшення склоподібної фази до 3%.

3. Уперше для формування шлакоутворюючих сумішей встановлені раціональні співвідношення вмістів в суміші CaO, лігніну і вологи, при яких досягається гідратація порошкоподібного вапна не більше 50%:

відношення CaO/Wсуміші=0,30…0,50 при вологості вихідної шихти на рівні 10…12%, для діапазону зміни вмісту у вихідній суміші CaO 30…50%;

при використанні абсолютно сухого лігніну ($Лн_{а.с.}$) відношення $CaO/Лн_{а.с.}$=2,5…6,0 для зміни вмісту у вихідній суміші CaO на рівні 30…50% і вуглецю 3…8%. Процес самозагоряння піролізних газів контролюється масовим відношенням компонентів M_CaO/M_$Лн_{сух.}$>1,1.

4. Уперше шляхом термодинамічного моделювання рівноваги у системі метал–шлак–газ науково обґрунтовано вплив температури в інтервалі 900-1300°С на процес одержання та стабільні фази марганцевого агломерату.

Передбачені розрахунком мінеральні утворення при варіюванні складу вихідної шихти з визначеною кількістю дрібнодисперсного марганцевого концентрату 2 сорту фракції 0-1мм виявлені в структурі дослідного агломерату. Встановлено, що при вмісті 9…11% вуглецю у вихідній шихті марганець знаходиться переважно у вигляді моноксиду та відсутня значна кількість силікатів марганцю, що позитивно впливає на зниження енергетичних витрат на руйнування силікатної фази при відновленні марганцю вуглецем при виплавці феросилікомарганцю. Одержані дані розвивають уявлення про процеси формування раціонального складу марганцевого агломерату за використання техногенних матеріалів.

5. Уперше визначена термодинамічна можливість відновлення гематиту важко збагачуваних окислених кварцитів до магнетиту шляхом електролізу у водних розчинах з катодом із низьковуглецевої сталі для забезпечення подальшого вилучення магнітної фракції.

6. Термодинамічним аналізом показано, що підвищення температури до 1350°С при основності агломерату 0,45…0,48 збільшує активність оксиду MnO, що веде до утворення силікату кальцію $3CaO \cdot 2SiO_2$ й зменшує вірогідність фазового переходу $\beta\text{-}Ca_2SiO_4 \rightarrow \gamma\text{-}Ca_2SiO_4$, яке супроводжується збільшенням об’єму на 12% та приводить до розсипання агломерату. Встановлений факт підтверджується підвищенням міцності зразків дослідного марганцевого агломерату за рекомендованих параметрів технології спікання.

8. Вперше на підставі аналізу фізико-хімічних особливостей відомих способів і механізму дефосфорації марганцевих сплавів і умов досягнення необхідних ступенів переводу фосфору в шлакову фазу обґрунтована теоретично і експериментально підтверджена доцільність проведення процесу дефосфорації сплаву в одну стадію з використанням брикетованої суміші, яка містить залізну окалину, вапно, боксит та ортосилікат натрію, що дозволило підвищити коефіцієнт наскрізного вилучення марганцю з вихідної сировини. Виключення зі складу матеріалів для дефосфорації фтористих з'єднань підвищує екологічність процесу рафінування.

**Практичне значення результатів роботи.**

Визначені в роботі особливості протікання фізико-хімічних та масообмінних процесів при спіканні марганцевих та залізорудних дрібнодисперсних концентратів техногенного походження, процеси формування фазових мінеральних мікроструктур марганцевого агломерату; розподілення компонентів шихтових матеріалів при одержанні силікомарганцю, процеси дефосфорації високо фосфористих лігатур шлакоутворюючими сумішами на основі матеріалів техногенного походження стали основою для розробки інноваційних технологічних рішень та рекомендацій щодо залучення у металургійне виробництво сировини техногенних родовищ для розширення сировинної бази гірничо-металургійного комплексу України, забезпечення. раціонального використання природних ресурсів сировини та палива з вирішенням проблемних екологічних завдань, які орієнтовані на покращення стану навколишнього середовища, в тому числі:

- розроблені та впроваджені на АТ «НЗФ» технологічні рекомендації щодо залучення концентрату марганцевого окисно-зернистого 2 сорту фракції 0-1мм в кількості 65% у вихідній шихті в суміші з реагентом торфогідроксидним, який використаний для попереднього огрудкування концентрату, в процес одержання марганцевого агломерату АМНВ-2Г, характеристики якого відповідають вимогам Технологічної інструкції та Стандарту підприємства по міцності і хімічному складу; продуктивність агломераційної машини склала 60-66 т/годину (80% існуючої продуктивності) (патент 113367, опубліковано 10.01.2017, бюл. № 1; патент 116858, опубліковано 10.05.2018, бюл. № 9);

- обґрунтована та визначена раціональна технологічна схема виробництва матеріалів металургійного призначення з сумішей, у складі яких CaO- та FeO-вмісні техногенні відходи (порошкоподібне вапно та залізна окалина) та вуглецевмісні матеріали рослинного походження, використання яких рекомендовано для застосування у процесах позапічної обробки та безперервного розливання сталі на МБЛЗ;

- науково обґрунтовано, експериментально перевірено умови організації процесу дефосфорації супутнього металу з високим вмістом фосфору, що утворюється при електрометалургійній дефосфорації марганцевої руди при одержанні малофосфористого шлаку, шляхом окислювальної обробки з застосуванням суміші, що містить прокатну окалину, вапно та глинозем (патент 114147, опубліковано 25.04.2017, бюл. № 8);

- розроблені перспективні технічні рішення та запропоновано спосіб використання вологих залізовмісних шламів ПАО «МК «Азовсталь», який полягає у змішуванні з торфом активованим, при якому підвищується транспортабельність суміші і досягається необхідний для відновлення компонентів суміші вміст вуглецю при введенні у вологі шлами 10-20% торфу активованого;

- теоретичні положення щодо особливостей відновлення компонентів оксидних сумішей, результати експериментальних досліджень, нові технологічні рішення щодо залучення у металургійне виробництво матеріалів техногенного походження, що розроблено в дисертаційній роботі, впроваджено в лекційних курсах та використовуються при виконанні випускних кваліфікаційних робіт бакалаврів та магістрів ОПП 136 Металургія Національної металургійної академії України;

- доведено економічну доцільність залучення у виробництво марганцевого агломерату дрібнодисперсного концентрату 2 сорту фракції 0-1мм. Економічна ефективність одержання дослідного агломерату АМНВ-2Г від використання 65…70% концентрату марганцевого 2 сорту та РТГ досягнута за рахунок виключення зі складу вихідної марганцевої шихти на спікання агломерату оксидної низькофосфористої марганцевої руди фракції 0-50мм та оксидного марганцевого концентрату виробництва ПГЗК, зменшенння кількості оксидно-карбонатної низькофосфористої руди 1 сорту фракції 0-50мм. Вміст марганцю у дослідному агломераті відповідає вмісту марганцю у базовому агломераті та складає 38,33%.

**Особистий вклад здобувача.** В роботах виконаних у співавторстві здобувачу належить наступне: теоретичне обґрунтування та експериментальна перевірка ефективності процесів залучення залізовмісних відходів шляхом їх відновлення та агломерації [1], [8], [14], [15], [18], [28], [30], [39]; визначення напрямку інтенсифікації процесів термічної дефосфорації марганцевих феросплавів, розрахункове визначення активності фосфору для вирішення практичних завдань дефосфорації [12], [13], [16], [19], [23], [25]; теоретичне обґрунтування та експериментальне дослідження зниження вмісту фосфору в високофосфористих марганцевих сплавах при окислювальній обробці [7], [9], [19],; аналіз методів огрудкування дрібнодисперсних марганцевих концентратів 2-го сорту та обґрунтування виду в'яжучого для підвищення ефективності огрудкування [4], [6]; [21], [24], [29], [31], [36]; комплексне дослідження хімічного і мінерального складу дрібнодисперсних марганцевих концентратів та дослідного агломерату [5], [17], [20], [27], [34]; комп'ютерне моделювання термодинамічної рівноваги фаз при формуванні агломерату при зміненні складу шихти та особливості формування рідких фаз [3], [10], [11], [12], [26], [38]; встановлення впливу механічного подрібнення компонентів силікомарганцевої шихти на показники відновлення марганцю та кремнію [2], [9]; теоретичний аналіз процесів відновлення марганцю та кремнію з рідких фаз [22], [37]; комп'ютерне моделювання і раціональне управління попередньою підготовкою компонентів шихти [32], [33]; обґрунтування та експериментальна перевірка використання шлакоутворюючого матеріалу з використанням у його складі сирого вапняку [35].

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення і результати роботи були оприлюднені та обговорено на наукових конференціях, у тому числі: "Nowe technologie i osiagniecia w metalurgii i inzynierii materialowej" (Czestohowa, 2015, 2016, 2017, 2018); «Стратегия качества в промышленности и образовании» (Варна, Болгария, 2016, 2018); «Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні» ІТММ-2017, 2018; VIII Всеукраїнській науково-практичній конференції «Охорона навколишнього середовища промислових регіонів як умова сталого розвитку України», Запоріжжя, 2012; Міжнародній науково-практичній конференції: «Литво: Металургія», Запоріжжя, 2013, 2015; XII Міжнародна конференція «Контроль і управління в складних системах» (КУСС-2014), Вінниця, ВНТУ, 2014; Науково-практичний семінар «Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування», Трускавець, 2014, 2015, 2016, 2017; Міжнародному геологічному форумі «Актуальні проблеми та перспективи розвитку геології: наука й виробництво» (Геофорум-2015), Одеса, 2015; V Міжнародній науково-практичній конференції «Теорія та практика вирішення екологічних проблем в металургії та гірничо-видобувній промисловості», Дніпропетровськ, 2011; XVIII міжнародній науково-практичній конференції «Екологія, енерго- ресурсозбереження, охорона навколишнього середовища і здоров'я людини, утилізація відходів», 2010, Щелкино, АР Крим.

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 39 наукових робіт, у тому числі 9 публікацій, що входять до міжнародної науково-метричної бази, 6

статей у закордонних колективних монографіях, 11 статей у наукових фахових виданнях, рекомендованих МОН України, 9 робота опублікована у збірниках наукових праць та матеріалах конференцій. Новизна технічних рішень захищена 4 патентами.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, загальних висновків, список використаних літературних джерел з 391 найменувань. Дисертація має загальний обсяг 410 сторінок, містить додатків на 4 сторінках, 91 ілюстрацій, 96 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, надано загальну характеристику, сформульовано мету роботи та завдання дослідження. Розкрито наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів. Наведено дані щодо апробації результатів дисертаційної роботи, публікації, що відображають зміст роботи. Зазначено внесок здобувача у розробку проблеми.

У **першому розділі** представлена загальна характеристика проблеми відходів у гірничовидобувній та металургійній галузі. Показано, що метою в прийнятій Загальнодержавній програмі розвитку мінерально-сировинної бази України на період до 2030 року, є забезпечення потреб національної економіки у мінеральних ресурсах за рахунок власного видобутку, зменшення залежності України від імпорту мінеральних ресурсів та збільшення експортного потенціалу країни за рахунок власного видобутку корисних копалин, що мають великий попит на світовому ринку. У процесі добування, збагачування, переробки, транспортування, зберігання корисних копалин утворюються промислові відходи у вигляді розкривних порід, хвостів флотації і гравітації, металургійних шлаків, золошлаків, різноманітних шламів, мулу, стічних вод тощо. Щорічний обсяг відходів становить в Україні тільки у твердій фазі 0,6 млрд. $м^3$. На площі понад 50 тис. гектарів накопичено близько 8,6 млрд. $м^3$ (23-25 млрд. тонн) твердих промислових відходів, з яких 0,1-0,12 млрд. $м^3$ використовуються щороку для виробництва переважно будівельних матеріалів і мінеральних добрив, а решта залишається у відвалах. Механізмом виконання програм передбачено наукове забезпечення розробки та впровадження новітніх екологічно чистих і безпечних технологій у процеси використання корисних копалин.

Для металургії України проблема відходів має особливу актуальність внаслідок високого рівня їх питомого утворення на одиницю металопродукції. Це обумовлює високу ресурсо- та енергоємність вітчизняних металургійних підприємств і забруднення навколишнього середовища в регіонах їх розміщення. Залучення відходів у виробництво дасть змогу здійснити матеріально-енергетичні потоки між виробничими процесами металургійного підприємства і навколишнім середовищем, збільшити кількість і видів відходів, що переробляються в металургійних агрегатах і забезпечити сталий розвиток не тільки самого металургійного підприємства, а й регіону, на території якого воно розміщується.

Наведена характеристика марганцевих родовищ України та задачі збагачення і використання вторинних продуктів переробки марганцевої руди. Середній вміст марганцю в рудах відносно невеликий і складає 27…31% в окисних і 18…22% в карбонатних рудах. , що приблизно в два рази нижче, ніж в середньому в зарубіжних країнах. В зв'язку з цим 100% руди піддається збагаченню за складними комбінованими схемами. Вилучення марганцю в товарну руду складає ~75%, приблизно четверта частина марганцю залишається в шламах промивки та "хвостах" збагачення, які складуються в спеціальних сховищах. Аналіз стану сировинної бази і видобутку марганцевих руд України показує, що все більшої актуальності набуває вирішення проблеми залучення марганцевих матеріалів техногенного походження до виробництва марганцевих феросплавів.

Запаси карбонатних руд на цей час значно перевищують запаси оксидних руд, що викликає певні труднощі з їх використанням з точки зору зниження вмісту фосфору, техногенні продукти збагачення оксидних руд потребують створення умов для ефективного огрудкування перед агломерацією. Збагачення руди з виробництвом продуктів збагачення показує, що вихід концентрату 2-го сорту складає 24%. Дрібнодисперсні продукти збагачення більш зручні для утилізації, ніж відпрацьовані хвостосховища, оскільки вони більш однорідні та являють собою вже подрібнений, іноді, фракціонований матеріал. При розробці Нікопольського родовища марганцевих руд в шламосховищах Покровського гірничо-збагачувального комбінату намито шламів з середнім вмістом марганцю 10-12%.

Таблиця 1. Розподілення запасів марганцю України по басейнам, млн. т

| Тип руд | Нікопольський басейн | | | Великотокмакцьке родовище | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Запаси | | Вміст Mn, % | Запаси | | Вміст Mn, % |
| | загальні | в тому числі підтверджені | | загальні | в тому числі підтверджені | |
| Окисні | 206,0 | 203,1 | 26,2 | 109,5 | 109,5 | 31,0 |
| Окисно-карбонатні | 93,1 | 93,1 | 22,9 | 69,3 | 69,3 | 27,2 |
| Карбонатні | 370,7 | 352,8 | 18,1 | 1547,8 | 1399,4 | 23,4 |
| Всього | 669,8 | 648,0 | 22,1 | 1726,6 | 1578,2 | 25,8 |

Аналіз фізико-хімічних властивостей концентратів 2-го сорту показує, що характерна для них зернисто-піщана структура не забезпечує достатньої комкуємості аглошихти і не дозволяє при проведенні її грануляції отримати необхідний гранулометричний склад і міцнісні показники гранулюємого матеріалу. Надалі це призводить до зниження продуктивності агломашини. Однак, труднощі їх використання полягають в поганому злипанні при оґрудкуванні та брикетуванні, що потребує розробки технології огрудкування зі встановленням ефективного в'яжучого. Складний речовинний склад марганцевих руд які переробляються в Україні, а також недосконаліть технологічних схем не дозволяють в повному обсязі отримати марганець з руди в товарний концентрат, близько 25% марганцю залишається в шламах промивання і в «хвостах» збагачення.

У зв'язку з активною експлуатацією багатих залізних руд та магнетитових кварцитів, їх запаси зменшуються. Гематитові кварцити непридатні для збагачення методом магнітної сепарації. Вони знаходяться в тісній асоціації з магнетитовими кварцитами. При видобутку та збагаченні кварцитів утворюються відходи, які складуються у відвалах кар'єрів і шахт, хвостосховищах збагачувальних фабрик. Вже накопичено понад мільярд тон гематитових покладів, що створює негативний вплив на екологічний стан території. Запаси гематитових кварцитів Криворізького басейну складають більше 10 мас.% від загальних запасів руд. Важливою проблемою мінерально-сировинної бази України є залучення до металургійного процесу бідних залізних руд. Виконано аналіз залізовмісних відходів та способів їх переробки зокрема розглянуто способи застосування залізистих кварцитів та повернення їх в металургійне виробництво, розглянуто способи утворення та застосування вуглецевмісних відходів рослинного походження в якості замінників викопного вугілля для інтенсифікації процесів відновлення оксидів, а також в якості компонента шлакоутворюючих сумішей в процесах одержання якісного прокату на МБЛЗ та при рафінування сплавів від шкідливих домішок. За результатами виконаного літературного огляду сформульовано мету і задачі дослідження для вирішення обраної наукової проблеми.

У **другому розділі** представлено результати визначення фізико-хімічних властивостей окисно-зернистого марганцевого концентрату 2 сорту фракції 0-1мм (ОЗМК) гравітаційного збагачення вихідної руди для застосування в процесах спікання марганцевого агломерату. Для марганцевих руд характерним є полімінеральний склад руд, що визначає мінералогічний склад відходів та має значення для прогнозування показників якості при їх обробці різними методами з метою збагачення. Усереднений хімічний склад концентратів представлений в таблиці 2, а в таблиці 3 гранулометричний аналіз проби окисно-зернистого концентрату фракції 0-1 мм.

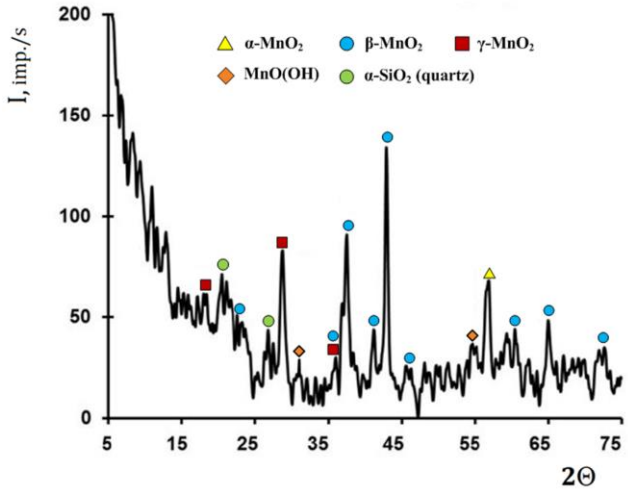
Таблиця 2. Хімічний склад марганцевих концентратів Нікопольського родовища

| Назва і сорт концентрату | Вміст,% мас. | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mn | $SiO_2$ | CaO | MgO | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | P | $Na_2O$ | $K_2O$ | п.п.п. |
| Оксидний 1 сорт | 44,0 | 13,7 | 3,2 | 1,3 | 1,5 | 1,9 | 0,19 | 0,4 | 1,0 | 14,2 |
| Оксидний 1Б сорт | 42,0 | 15,4 | 3,3 | 1,4 | 1,7 | 2,2 | 0,19 | 0,4 | 1,2 | 14,5 |
| Оксидний 2 сорт | 36,8 | 20,7 | 3,9 | 1,8 | 1,7 | 2,6 | 0,19 | 0,4 | 1,5 | 15,2 |
| Карбонатний 1 сорт | 31,0 | 19,2 | 7,3 | 1,5 | 2,5 | 2,5 | 0,18 | 0,9 | 0,9 | 22,5 |
| Концентрат 2 сорт, фр. 0-1мм | 33 | 29 | 1,9 | 1,8 | 1,9 | 4,5 | 0,15 | 1,4 | 0,67 | 11,8 |

Гранулометричний аналіз проби окисно-зернистого концентрату за класами крупності (мм) показує такі дані: -0,063 - 1,9%; +0,063 - 67,1%; +0,4 - 26,7%; +1 - 3,9%.

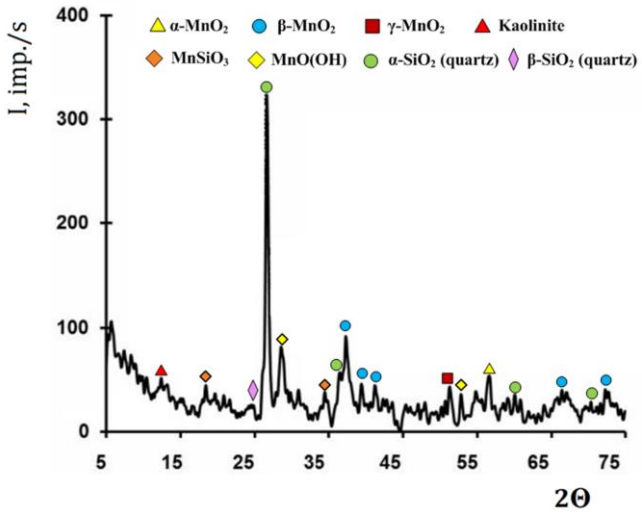
Встановлено, що основна частина дослідженого окисно-зернистого концентрату 2-го сорту фракції 0-1 мм представлена дрібною фракцією 0-1 мм, має низький вміст марганцю. Мікроструктуру зразків марганцевих концентратів визначали рентгенструктурним методом на дифрактометрі ДРОН-2 в монохроматичному Cu-випромінюванні. Для оксидного концентрату 1 сорту

основними мінералами марганцю є поліморфні модифікації α-,β-,γ-$MnO_2$ , серед яких найбільш представницьким являється мінерал β-$MnO_2$, який відповідає мінералу піролюзиту. При кількісній оцінці у меншій кількості міститься поліморфна модифікація γ- та α-$MnO_2$. Присутні також незначні кількості кварцю α-$SiO_2$ та манганіту MnO(OH). Марганцеві мінеральні фази концентрату окисно-зернистого фракції 0-1мм характеризуються суттєво меншою інтенсивністю рентгенівського випромінювання для марганцевих мінералів α-, β-, γ-$MnO_2$. Ідентифіковано наявність випромінювання MnO(OH) та метасиліката $MnSiO_3$ і мінерала породи коалініту $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, що є характерним для оксидної руди. Виділяється пік інтенсивності для α-кварцу, а манганіту і піролюзиту значно менше.




γ-$MnO_2$: 4,92; 3,08; 2,48;
α-$SiO_2$ (quartz): 4,29; 3,32;
β-$MnO_2$: 3,48; 2,48; 2,41; 2,21; 2,1; 1,98; 1,57; 1,41; 1,31

а




α-$MnO_2$: 1,63; γ-$MnO_2$: 1,83; Kaolinite: 7,08;
β-$MnO_2$: 3,48; 2,41; 2,21; 2,1; 1,41; 1,31;
$MnSiO_3$: 4,82; 2,62; MnO(OH): 2,65; 1,67;
α-$SiO_2$ (quartz): 3,32; 2,45; 1,54; 1,37;
β-$SiO_2$ (quartz): 3,41

б

Рис. 1. Рентгенівська дифрактограма марганцевих концентратів: оксидного 1 сорту (а) та окисно-зернистого 2 сорту фракції 0-1 мм (б)

Карбонатний концентрат представлений практично сполукою $(Ca,Mn)CO_3$ з частковою заміною атомів кальцію атомами марганцю.

Для оцінки змінення величин ендотермічних і екзотермічних ефектів в залежності від температури при тепловій обробці марганцевих концентратів застосовано диференціальний термічний аналіз (ДТА). Дослідження проводили на дериватографі DERIVATOGRAPH-Q-1500 D системи F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey впри нагріванні зразків концентратів в інтервалі температур 20-1000°C.

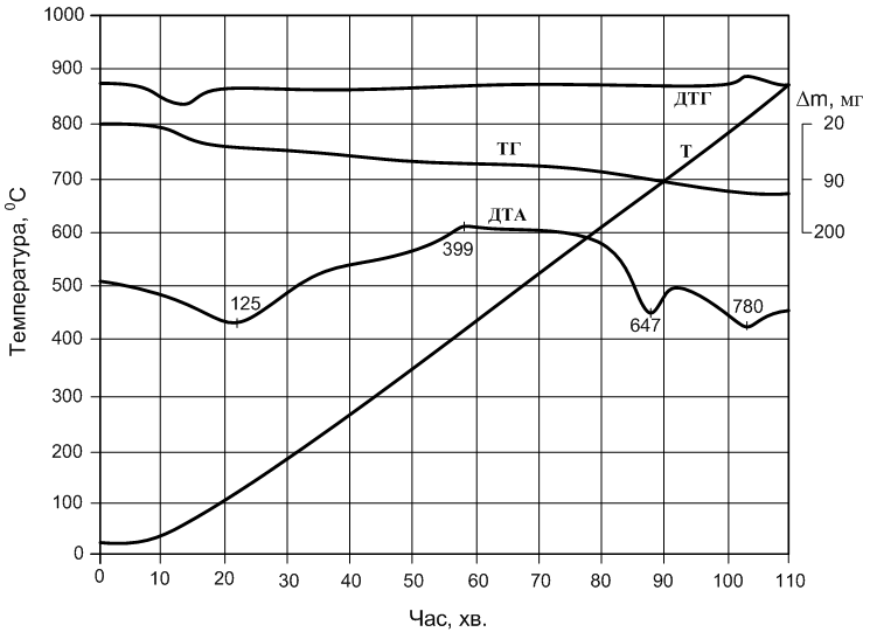



Рис. 2. Деріватограма зразка окисно-зернистого концентрату 2 сорту фракції 0-1 мм: Мпоч = 1000 мг, Мкін = 820 мг, V = 10˚С/хв.

Термічні перетворення мінералів у складі концентратів, одержаних за гравітаційно-магнітною схемою збагачення сирої руди 1 і 2 сорту, характеризуються однотипними термічними ефектами при близьких значеннях температур. Слабкі термічні ефекти, які перекриваються при температурах 700-820$^0$С, свідчать про відсутність моно мінеральних рудних агрегатів, частіше всього це є комплекс декількох рудних мілко- і тонкозернистих мінералів, які тісно асоційовані один з одним. Для окисно-зернистого концентрату 2 сорту характерним є високий вміст кварцу та зернисто-піщана структура, яка не забезпечує високу комкуємість аглошихти, що не дозволяє при проведенні її грануляції отримати необхідний гранулометричний склад і міцність гранулюємого матеріалу.

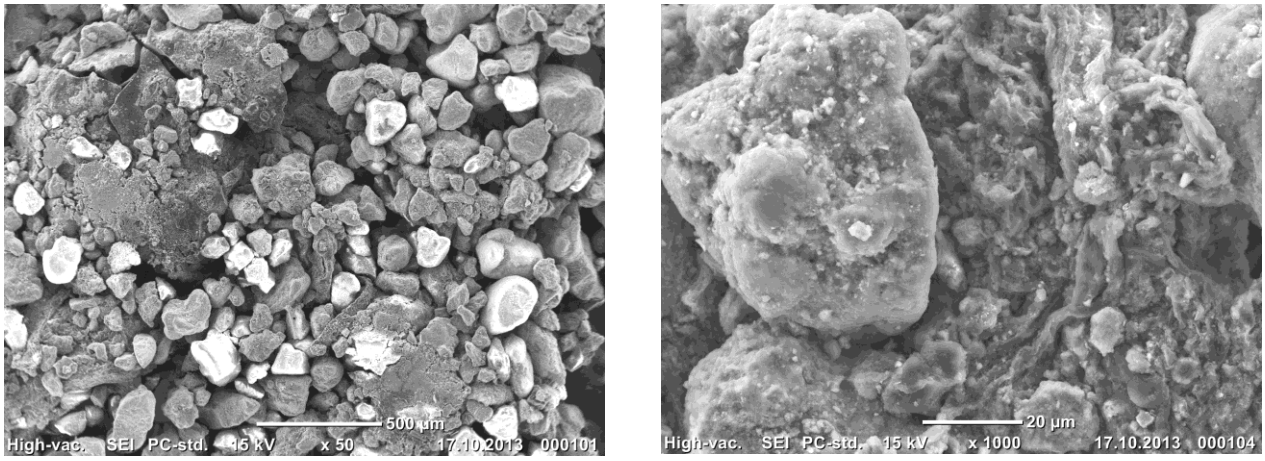
Встановлено перспективність застосування, для підвищення ступеня використання дрібнодисперсних концентратів у складі аглошихти, в'яжучої речовини «Реагент торфгідроксидний» (РТГ). Введення РТГ в кількості 5% підвищило ступінь огрудкування з 1,62 до 3,27. При окатуванні на тарілчастому грануляторі з діаметром тарілки 3 м з частотою обертання 12 об/хв. була досягнута продуктивність 1,0-1,2 т/год. з отриманням міцних окатишів. Гранули були висушені в звичайних умовах протягом 12 годин, що підвищило їх міцність і цілісність при перевантаженнях.

Таблиця 3. Вплив в’яжучого на гранулометричний склад окисно-зернистого концентрату 2 сорту фр. 0-1 мм після окомкування

| Тип в’яжучого | Кількість в’яжучого,% | Вміст фракцій, % | | | Ступінь окомкування |
|---|---|---|---|---|---|
| | | 0,4-1,6 мм | 1,6-5 мм | 5-10 мм | |
| Вода | 7,0 | 6,0 | 20,0 | 5,0 | 162 |
| РТГ | 6,0 | 3,0 | 80,0 | 12,0 | 288 |
| РТГ | 3,0 | 25,8 | 61,7 | 8,0 | 211 |

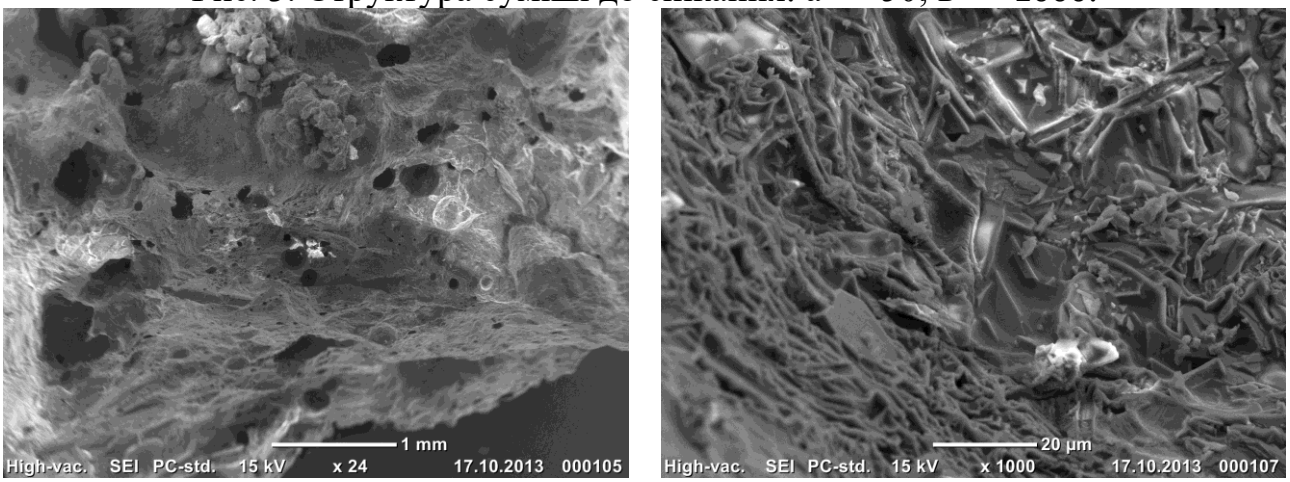
У лабораторних умовах НМетАУ РТГ випробуваний при отриманні агломерату з шихти, що містить: ОЗМК - 73,53%; коксик - 7,35%; РТГ - 4,41%; зворот - 14,71%. Спікання здійснювали за таких умов: висота шару шихти – 300 мм; розрядження - 1000 мм вод.ст.; час запалювання - 1,5 хв.; температура запалювання - $1220^0$С; час спікання - 14,5 хв.; максимальна температура спікання - $1360^0$С; усадка - 80 мм. Якість отриманого агломерату: вихід придатного - 81,3%; міцність на удар - 3,0%; міцність на стирання - 1,5%; хімічний склад готового агломерату: $Mn_{заг}$ - 28,72%, S - 0,211, C - 0,91%.

Морфологічний аналіз спеченої суміші і вихідних компонентів проводили за допомогою растрового електронного мікроскопа NeoScope II (фірми Jeol, Японія) в режимі високого вакууму при прискорюючій напрузі 15 кВ. Характерний вид структур суміші до спікання (рис. 3) представлений двома структурними складовими, які розрізняються за способом відображати вторинні електрони: світла структурна складова - вуглець (торф) дисперсністю 0,6-170 мкм і темно-сіра структурна складова - оксиди металу дисперсністю 5,6-500 мкм. Дрібнодисперсні частки торфу рівномірно розподіляються на поверхні великих частинок, сформованих в процесі огрудкування.




а б

Рис. 3. Структура суміші до спікання: а – ×50; в – ×1000.




а б

Рис. 4. Структура спеченої суміші: а – ×24; в – ×1000.

Фрактографічний аналіз зразка після спікання (рис. 4) виявив тонку структуру, яка має ямкову мікробудову, пов’язану з утворенням мікропорожнеч. Різний розмір ямок свідчить про разнозернистість структури, яка пов'язана з різною дисперсністю вихідних матеріалів суміші. Світла структурна складова суміші (торф) розташовується по межах зерен (лунок) і виконує сполучну функцію між більшими темно-сірими структурними складовими. За результатами кількісної металографії мінімальний розмір пір складає 20 мкм. Пори даного розміру складають 57% від всіх пір.

При використанні РТГ в якості в’яжучого при підготовці до спікання концентратів 2-го сорту фракції 0-1мм, які одержують при збагаченні марганцевої руди, гумінові кислоти активованого торфу вступають в реакцію взаємодії з катіонами металів з утворенням різного роду з'єднань, в основі яких лежать процеси іонного обміну. Гумінові кислоти стабілізують розчинні форми кремнезему. При спільній коагуляції гумінових кислот і розчинних форм кремнезему відбувається утворення малорозчинних органоагрегатів, які виконують структуруючу і вологоутримуючу функції.

У **третьому розділі** розглянуто особливості попередньої підготовки та раціональні параметри спікання марганцевого агломерату з залученням в шихту окисно-зернистого марганцевого концентрату 2 сорту фракції 0-1 мм.

Виконано комп’ютерне моделювання термодинамічної рівноваги фаз складних оксидно-силікатних систем $FeO$-$MnO$-$CaO$-$SiO_2$-$Al_2O_3$ з використанням термодинамічних баз даних HSC Chemistry 5.1. При моделюванні враховували вміст тільки основних компонентів у вихідній шихті ($Mn$, $SiO_2$, $CaO$, $MgO$, $Al_2O_3$, $FeO$, $P$). Згідно розрахунків на розподілення компонентів між фазами впливають температура, кількість вуглецю та вміст $CaO$. Змінення вмісту вуглецю впливає на відновлення $MnO_2$ до $Mn_3O_4$ : максимальна кількість гаусманіту отримана при 9,5% вуглецю. З підвищенням температури збільшується кількість не зв’язаного $MnO$. Шлакова фаза представлена силікатами марганцю.

Використання ОЗМК 2 сорту фракції 0-1мм у вихідній шихті для промислових спікань, в зв'язку з практично нульовою змочуваністю водою концентрату і частинок коксику, призводить до значного руйнування сирих гранул вихідної шихти з утворенням дрібниці, що істотно знижує газопроникність шару, що спікається. Застосування в якості в’яжучого РТГ (5% в шихту) забезпечило достатню міцність гранул вихідної шихти.

При проведенні спікань в умовах АТ «НЗФ» були отримані дослідні агломерати. Наважка аглопалива становила 8,5% при висоті шару шихти 340-350 мм, температура запалювання 1000°С. Температура в колекторі напівчистого газу склала 120-130°С, розрядження 730-780 кг/м$^2$. У розвантажувальній частині агломашини пиріг агломерату мав виражену зону горіння перед гратами заввишки до 1/5 пирога. На зламі пирога агломерату не спостерігалося вогнищ горіння. Продуктивність агломашини склала 60-66 т/годину, вихід звороту 40%.

Таблиця 4. Хімічний склад і міцність дослідних агломератів

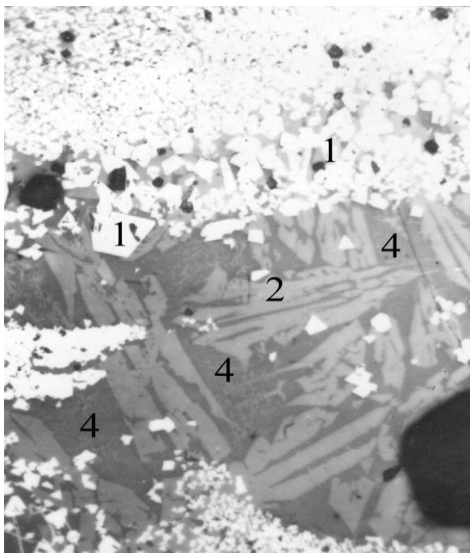
| № зразку | Хімічний склад,% | | | | | | | | Міцність |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mn | $SiO_2$ | CaO | Fe | C | P | Основність | MgO | |
| 1 | 40.2 | 22.7 | 6.5 | 3.2 | 0.5 | 0.19 | 0.38 | 2.2 | 78.3 |
| 2 | 41.1 | 22.4 | 6.5 | 3.7 | 0.4 | 0.2 | 0.39 | 2.1 | 77.7 |
| 3 | 40.5 | 24.2 | 6.7 | 3.7 | 0.5 | 0.18 | 0.35 | 1.85 | 78.9 |
| 4 | 40 | 23.5 | 6.8 | 3.5 | 0.3 | 0.2 | 0.38 | 2 | 78.6 |
| 5 | 39.1 | 23.6 | 7.1 | 3.9 | 0.4 | 0.17 | 0.4 | 2.2 | 79.1 |

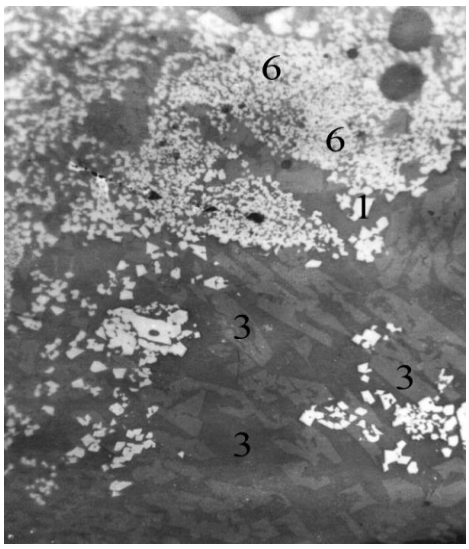
Отриманий в ході експериментів агломерат при використанні в шихті 70% окисно-зернистого концентрату 2 сорту фракції 0-1мм задовольняє вимогам технологічної інструкції і стандарту підприємства по міцності і хімічному складу. Економічна ефективність одержання дослідного агломерату АМНВ-2Г від використання 70% концентрату ОЗМК 2 сорту фракції 0-1мм та РТГ досягнута за рахунок виключення зі складу вихідної марганцевої шихти руди окисної низькофосфористої 2 сорту фракції 0-50 мм та концентрату марганцевого 2 сорту ОГЗК, зменшення кількості руди окисно-карбонатної 1 сорту фракції 0-50.

Діагностика мінеральних фаз проводилася на підставі вимірювання оптичних констант в прохідному світлі. Структура агломерату природної основності 0,3 складається з гаусманіта, силікатної фази, скла і невеликої кількості кристалів кварцу і частинок вугілля. Гаусманіт кількісно переважає (до 70%), присутній у вигляді досить великих кристалів правильної форми. Частково утворює тверді розчини з CaO, що супроводжується зміною форми гаусманіта і його оптичних властивостей (рис. 5). Силікатна фаза представлена великими кристалами тефроїта $2MnO \cdot SiO_2$ і твердого розчину з $2CaO \cdot SiO_2$. Склоподібна фаза забарвлена в світло-зелений і жовтувато-коричневі кольори за рахунок домішки оксидів марганцю.

При підвищенні основності до 0,6 в структурі готового агломерату оксиди марганцю присутні здебільшого у вигляді твердих розчинів $CaO \cdot Mn_2O_3$ (рис.6). У складі силікатної фази переважають тверді розчини $2MnO \cdot SiO_2$-$2CaO \cdot SiO_2$. Виділень чистого тефроїта не спостерігалося. Введений флюс повністю засвоївся і ввійшов до складу твердих розчинів і силікатів. Кількість кристалічних фаз не змінилась.

Для характеристики фазо-мінерального складу агломерату одержана дифрактограма зразка 2 марганцевого агломерату АМНВ-2Г (рис.7). Спікання дослідних агломератів здійснено на агломашині в аглоцеху АТ «НЗФ». До складу аглошихти були залучені концентрати 1-го та 2-го сортів оксидної руди і концентрат ОЗМК фракції 0-1мм у кількості 65%, в якості флюса застосовували доломітизований вапняк. У фазо-мінеральному складі агломерату марганцеві ідентифіковано мінерали $\alpha$-$Mn_2O_3$, $\gamma$-$Mn_2O_3$, в меншій мірі $\gamma$-$MnO_2$ та $\alpha$-кварц. Не виявлено у складі агломерату піролюзиту, манганіту, гідрооксидів марганцю, що обумовлено термічним перетворенням їх в умовах агломераційного процесу.

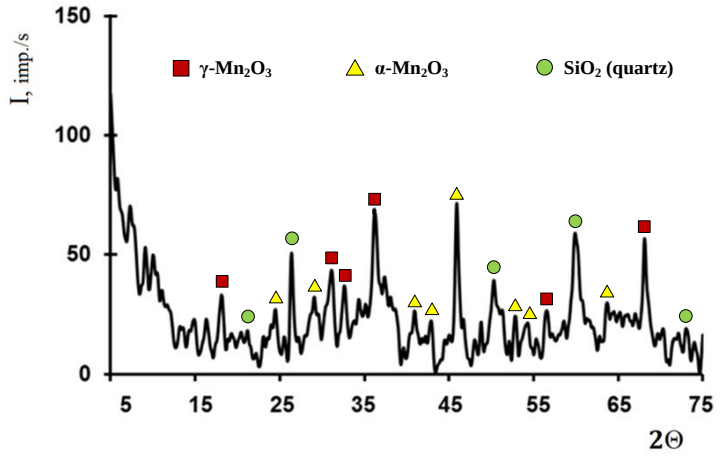



1 – гаусманіт; 2 – тефроїт; 3 – твердий розчин $2MnO \cdot SiO_2$ - $2CaO \cdot SiO_2$; 4 – скло; 5 - $CaO \cdot MnO$; 6 - $CaO \cdot Mn_2O_3$; 6 - $CaO \cdot Mn_2O_3$

Рис. 5. Мінералогічний склад агломерату природної основності 0,3; світло відбите, ×210

Рис. 6. Мінералогічний склад агломерату з додаванням вапняку, основність 0,6; світло відбите, ×210




γ-$Mn_2O$: 4,92; 3,08; 2,6; 2,4; 1,57; 1,37 $SiO_2$ (quartz): 4,25; 3,35; 1,82; 1,54;1,28

α-$Mn_2O_3$: 3,48; 3,14; 2,21; 2,13; 1,98; 1,63; 1,61; 1,41

Рис. 7. Дифракційна картина марганцевого агломерату АМНВ-2Г (зразок № 3). 26.11.15. DMT-500. Cu-Kα випромінювання

Прямими експериментами показано, що для досягнення високих технологічних властивостей дослідного агломерату запропоновано та використано при агломерації введення додаткової теплоти у верхньому шарі агломерату шляхом укладки зверху на аглошихту двокомпонентного теплоізолюючого шару товщиною 15…25 мм із звороту 3…5 мм та палива у кількості 5% з температурою запалювання 250-300°С, меншою ніж у основного палива шихти 600-750°С, що співпадає з кількістю палива, що знаходиться безпосередньо в аглошихті, що спікається. Це дозволило збільшити міцність готового агломерату за рахунок звуження зони горіння палива та підвищення температури в цій зоні при підвищенні швидкості горіння активного торфу та збільшення кількості окисленого твердого розчину $CaO \cdot Mn_2O_3$ і зменшення кількості склоподібної фази до 3%, що забезпечує підвищення виходу кондиційного продукту агломерації.

З урахуванням одержаних експериментальних даних лабораторних та дослідно-промислових спікань, провели спікання агломерату в умовах АТ НЗФ. Для процесу спікання застосована агломашина типу АКМ-5-105 з площею

спікання 115 м$^2$ і швидкістю руху аглоленти 1,5–6,0 м/хв. Запалювання агломераційної шихти виконували природним газом. Наважка аглопалива в агломераційну шихту становила 8,5% при висоті шару шихти 340-350 мм, швидкість спікальних візків 1,8 м/хв., температура запалювання 1000°С. Вода на зрошення суміші подавалась в барабан окомковувач. Температура в колекторі напівчистого газу підвищилась і склала 120-130°С, розрядження зменшилось до 730-780 кг/м$^2$, що вказувало на поліпшення теплового і газового режиму спікання агломерату.

Проведено дослідження та встановлено збільшення міцності готового агломерату за рахунок звуження зони горіння палива та підвищення температури в цій зоні шляхом укладки на поверхню агломераційного пирога двокомпонентного теплоізолюючого шару товщиною 15…25 мм (зі звороту 3…5 мм та активного торфу у кількості 5%) з температурою запалювання 250-300°С, яка є меншою ніж у основного палива шихти (600-750°С) й підвищує швидкість загоряння та кількості спеченого окисленого твердого розчину $CaO{\cdot}Mn_2O_3$ й зменшення склоподібної фази до 3%. Це забезпечує підвищення міцності верхнього шару агломерату, без зниження його якості і продуктивності процесу агломерації.

Для перевірки впливу температурних умов, які створюються на поверхні аглошихти при створенні тепло ізолюючого шару, що спікається, в лабораторних умовах НМетАУ провели спікання агломерату з використанням 70% ОЗМК 2 сорту фракції 0-1 мм Покровського ГОКа. Відмітна особливість агломерату природної основності 0,3, отриманого з додатковим шаром (рис. 8) полягає в тому, що велика частина гаусманіта відновилася до манганозіта (MnO).

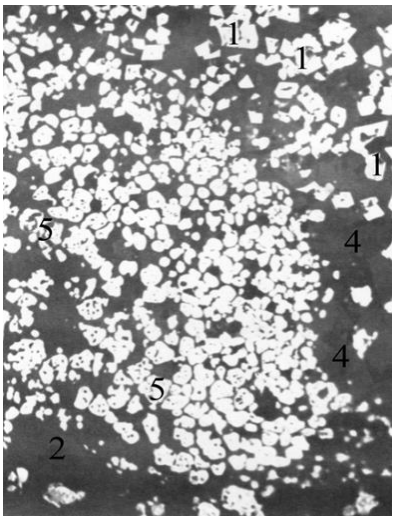



Рис. 8. Мінералогічний склад агломерату природної основності 0,3, з теплоізолюючим шаром

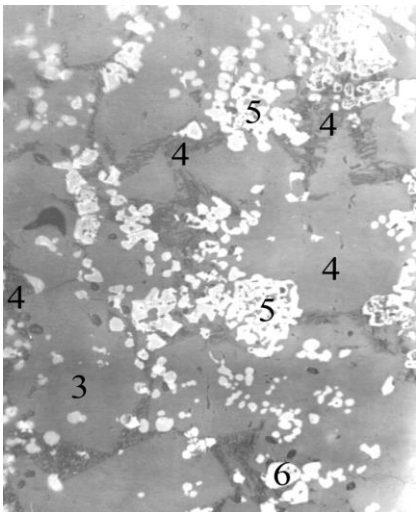



Рис. 9. Мінералогічний склад агломерату основності 0,6, вапняк, з теплоізолюючим шаром

1 – гаусманіт; 2 – тефроіт; 3 – тв. розчин $2MnO{\cdot}SiO_2$-$2CaO{\cdot}SiO_2$;
4 – скло; 5 - $CaO{\cdot}MnO$; 6 - $CaO{\cdot}Mn_2O_3$; світло відбите; ×210

Манганозіт містить в твердому розчині окис кальцію, на що вказує його оптичні властивості (зниження відбивної здатності). Місцями цей твердий

розчин окислився до $CaO \cdot Mn_2O_3$ в результаті процесу охолодження. Кількість склоподібної фази зменшилась.

Розглянуто процес утилізації вторинних марганецьвмісних відходів шляхом їх агломерації з марганцевими концентратами. За вмістом марганцю вторинні матеріали − пил, шлами не поступаються карбонатному концентрату 1 сорту, а в металоконцентраті і відсівах силікомарганцю його міститься в 1,6-2,1 рази більше, ніж в основній марганецьвмісній сировині. Досліди по визначенню впливу кількості марганецьвмісних відходів в аглошихту на процес спікання і якість агломерату проводили в лабораторній чаші діаметром 200 мм і висотою 300 мм. Встановлено, що введення в аглошихту вторинних матеріалів декілька знижує вміст марганцю в агломераті; отриманий агломерат мав більшу оплавленість і щільну макроструктуру, що знижує його реакційну здатність та потребує введення в шихту розпушувачіву вигляді відходів рослинного походження. Аналіз мікроструктури зразків агломерату показав значну кількість силікатної складової та неоднорідність структури, що обумовлена складовими шихти. Для отримання якісного агломерату та забезпечення високої; продуктивності агломашин крупність шихти повинна становити 0,3-0,5 мм, коксового дріб'язку 1,0-2,0, звороту − 3,0-5,0 мм.

Одержано відомості щодо взаємодії компонентів агломераційної шихти при помірних температурах в залежності від застосування різних видів марганецьвмісної сировини. Для виплавлених в умовах аглоцеху АТ «НЗФ» агломератів визначали міцність за стандартною методикою. Металогрфічний аналіз макро- і мікроструктури проводився за допомогою растрового вимірювального електронного мікроскопу РЕМ-106И (Selmi, Україна), з застосуванням збільшень: для макроструктурного аналізу - х 20, для мікроструктурного аналізу - х 100, х 1000, х 3000, з використанням режиму вторинних електронів (SEM), при прискорюючій напрузі 20 кВ і варіюванні робочої відстані від 9,2 до 52,3 мм. Для зразка агломерату з максимальним вмістом ОЗМК (80%) міцність складає 70-75. За результатами металографічного аналізу не виявлено мікророзтріскування по межах високотемпературних включень в конгломераті. Високотемпературні включення мають як гранну форму, так і круглу (форма лунок на поверхні конгломерату). На поверхні конгломерату виявлено значний вміст світлих мікродисперсних частинок рівномірно розташованих на поверхні. У структурі присутні області мікропористості, які носять локальний характер (рис.10).

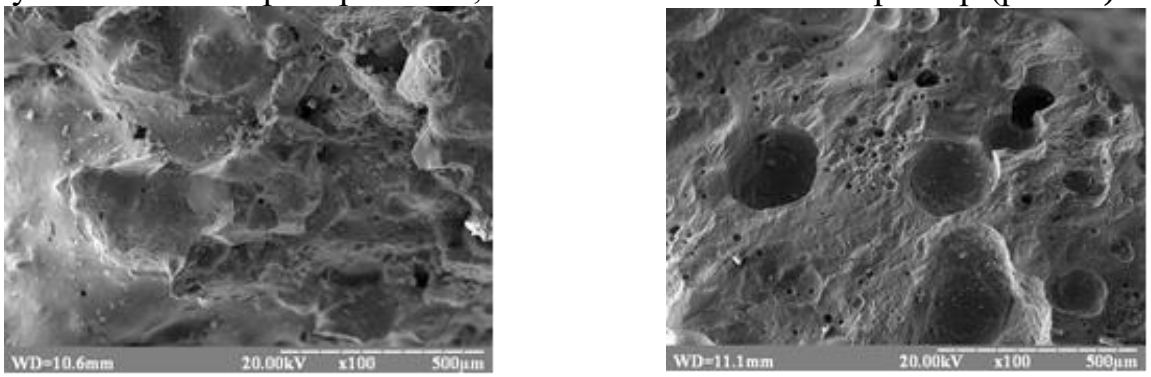



Рис. 10. Мікроструктура поверхні спеченого конгломерату

У **четвертому розділі** розглянуто фізико-хімічні основи дефосфорації марганцевої руди та висофосфористих марганцевих сплавів техногенного походження. Була оцінена термодинамічна ймовірність протікання реакцій при термічній обробці карбонатної руди в присутності природного газу і водяної пари. Високий відновний потенціал газової фази, який створюється при наявності продуктів крекінгу метану і окису вуглецю, забезпечує умови для відновлення фосфату кальцію. Надлишок водню в газовій фазі і регенерація водню за рахунок взаємодії парів води з вуглецем сприяють переходу фосфору в газову фазу у вигляді $P_2$. Малі значення констант рівноваги для реакцій відновлення воднем з утворенням фосфористого водню свідчать про низьку термодинамічну ймовірність протікання даної реакції, що в умовах металургійних процесів виключає утворення $PH_3$ в газовій фазі.

Прискоренню відновлення ортофосфату кальцію сприяє введення флюсуючих добавок, наприклад кремнезему. Особливо успішно фосфат кальцію відновлюється вуглеводнями. Так, при температурі 1573К видаляється до 90% фосфору. Для підтвердження теоретичних розрахунків експериментально здійснювали випал карбонатного марганцевого концентрату Нікопольського родовища. Процес проводили в трубчастій обертовій печі довжиною 1500 і діаметром в світлі 300 мм. Концентрат (Mn 26,3%; P 0,24%; $SiO_2$ 11,15%; CaO 12,65%; MgO 3,12%; в.п.п. 32,1%; P / Mn = 0,00813) обпалювали природним газом, який вводився через центральний торцевий пальник. Отримані дані (табл. 5), показують, що процес дефосфорації відбувається при всіх випадках випалу, а максимально – при продувці шару матеріалу сумішшю природного газу і пару в присутності твердого відновника.

Таблиця 5. Експериментальні результати змінення вмісту фосфору при випалі карбонатної марганцевої руди

| Варіант | Вміст, % | | P/Mn $10^{-4}$ | $\varepsilon_p$ |
|---|---|---|---|---|
| | Mn | P | | |
| 1 | 38,55 | 0,219 | 56,9 | 30,5 |
| 2 | 42,1 | 0,216 | 50,3 | 38,2 |
| 3 | 38,8 | 0,212 | 54,7 | 32,8 |
| 4 | 40,4 | 0,226 | 59,4 | 27,0 |
| порівняльний | 26,3 | 0,214 | 81,3 | - |

Високий відновний потенціал газової фази запобігає вторинному окислюванню манганозиту. Знефосфорений марганцевий концентрат може бути використано для одержання стандартних за вмістом фосфору марганцевих феросплавів. без застосування переробного малофосфористого шлаку.

Для виробництва конкурентоспроможних феросплавів з пониженим вмістом фосфору, без використання імпортної руди з низьким вмістом фосфору застосовують технологію виплавки малофосфористого шлаку МФШ. Виплавка шлаку марганцевого малофосфористого (МФШ) проводилася в печі № 11 цеху виробництва феросплавів (ЦПФ). В якості шихтових матеріалів для виплавки МФШ використовувався: агломерат АМНВ-2Г і вуглецевий відновник − кокс сортований. Наважка коксу при плавці визначалась виходячи з розрахунку забезпечення умов повного відновлення оксидів фосфору і заліза, а також 10-

15% оксидів марганцю, що містяться в марганцевій сировині, з подальшим утворенням попутного сплаву (марганцевої лігатури з 1,2-1,7% Р). Хімічний склад МФШ і марганцевої лігатури в період проведення промислових дослідів наведені нижче: хімічний склад МФШ, %

| Mn | $SiO_2$ | CaO | MgO | $Al_2O_3$ | Fe | P | (%P)/(%Mn) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 38-41 | 32-34 | 6-8 | 2-3,5 | 23-3,5 | 0,4-1,0 | 0,012-0,050 | $(3\div12)\cdot10^{-4}$ |

хімічний склад марганцевої лігатури, %

| Mn | Si | C | Fe | P |
|---|---|---|---|---|
| 48-66 | 0,1-0,8 | 5,2-5,7 | 25-45 | 1,2-1,9 |

Кількість супутньої металевої фази становить 9-10% від маси малофосфористого марганцевого шлаку, при цьому втрачається близько 50 кг марганцю на кожну тону отриманого малофосфористого марганцевого шлаку, що знижує ступінь наскрізного вилучення марганцю. Це приводить до накопичування марганцевого відходу з високим вмістом фосфору, який має обмежене застосування.

Для рафінування сплаву від фосфору та кремнію в одну стадію використовували шлакоутворюючу суміш, яка містила в якості окислювача прокатну окалину ($FeO+Fe_2O_3$), в якості компонентів, призначених для створення умов для переводу домішок сплаву в шлакову фазу - матеріали на основі CaO, $Al_2O_3$ та ортосилікат натрію $Na_4SiO_4$. Зведені результати комп'ютерного моделювання розподілу елементів в металевій та шлаковій фазах і результати експериментальної плавки приведені у таблиці 6.

Таблиця 6. Результати теоретичного дослідження дефосфорації високофосфористого сплаву та показники рафінування дослідної плавки

| До рафінування | | Після рафінування (комп'ютерне моделювання) | | | Результати дослідної плавки | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Склад металу | | Склад металу | Склад шлаку | | Склад металу | |
| Елемент | % | % | З'єднання | % | Елемент | % |
| Mn | 64,6 | 61,25 | $Na_3PO_4$ | 53,21 | Mn | 62,31 |
| C | 5,8 | 5,48 | CaO | 8,13 | C | 5,36 |
| Si | 0,75 | - | $SiO_2$ | 25,01 | Si | 0,09 |
| P | 1,37 | 0,06 | $Al_2O_3$ | 7,95 | P | 0,42 |
| Fe | 27,48 | 33,21 | $Na_4SiO_4$ | 2,64 | Fe | 31,82 |
| - | - | - | FeO | 3,06 | - | - |
| Степінь дефосфорації, % | | | 95,75 | | 69,34 | |

Раціональним є використання попередньо брикетованої суміші на основі залізної окалини, вапна, бокситу та ортосилікату натрію при їх наступному співвідношенню, ваг.%: залізна окалина - 52,0…57,4; вапно - 6,2…8,6; боксит - 4,5…6,2; ортосилікат натрію - 30,5…30,4.

В реальних умовах виробництва при здійсненні процесу дефосфорації супутнього сплаву можливо застосування різних схем обробки та умов його проведення. При утворенні супутнього сплаву з температурою ~1300°С в умовах виробництва малофосфористого шлаку, з метою мінімізації витрат на проведення дефосфорації сплаву з використанням наявного обладнання цеху, проведення процесу рафінування може бути реалізовано по наступним схемам:

- нагрів ковша до температури 900…1000°С, в який випускається супутній сплав, з подальшою подачею на дно ковша 50% шлакоутворюючої суміші, яка необхідна на весь процес рафінування сплаву; випуск 1/3 супутнього сплаву на брикетовану частину ШУС, подача другої частини ШУС (50%) з подальшим випуском рідкого сплаву. У цьому разі тривалість процесу рафінування буде обмежена зниженням температури розплаву до температури плавлення шлакової евтектики (біля 1200°С);

- нагрів суміші (100%), яка попередньо брикетується, разом з ковшем, в який буде випускатися супутній сплав, до температури 900…1000°С, що забезпечить більш тривале рафінування та скорочення часу утворення рідкої шлакової фази, активної по відношенню до кремнію та фосфору;

- у разі наявності установки піч - ківш для зовнішнього підігріву розплаву та продувки ванни аргоном схема процесу дефосфорації може включати проведення наступних операцій: присадка 100% попередньо брикетованої ШУС, на дно ковша, транспортування ковша на установку піч-ковш, де буде підтримуватися по ходу рафінування оптимальна температура. Це дозволить збільшити час рафінування, а відповідно и більшу повноту протікання процесу рафінування. При реалізації третьої схеми обробки ефективність дефосфорації сплаву буде забезпечуватись за рахунок інтенсифікації тепло - та масообмінних процесів між компонентами металу и шлаку шляхом продувки ванни аргоном.

Для умов виробництва малофосфористого шлаку з одержанням високофосфористого супутнього сплаву найбільш прийнятною уявляється друга схема обробки з попереднім підігрівом ковшу з регламентованою кількістю суміші у вигляді брикетів, що забезпечить незначні загальні витрати та достатньо високу ступінь видалення фосфору.

У **п’ятому розділі** розглянуто фізико-хімічні основи і можливості раціонального використання хвостів збагачення, покривних порід (окремо або в комплексі) з метою підвищення вилучення заліза та одержання окускованого продукту. Встановлено, на основі результатів досліджень хімічного, фазового та гранулометричного складу хвостів збагачення та покривних порід, що вони складаються із зерен рудних і нерудних мінералів і їх зростків, мають неокантовану, кутасту, неправильну форму, чим відрізняються від округлих часток природного піску. Основним залізовмісним мінералом в них є гематит, а нерудні мінерали залізистих кварцитів представлені кварцом і силікатами заліза, що забезпечує їх застосування в металургійному переділі в якості залізовмісних та кремнійвмісних складових шихтових матеріалів.

Таблиця 7. Хімічний склад вихідних матеріалів

| З’єднання | $Fe_2O_3$ | FeO | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO | MgO | MnO | $P_2O_5$ | S |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Концентрат –«хвости» збагачення залізних кварцитів | 58,11 | 28,22 | 8,94 | - | 0,68 | 1,68 | - | - | - |
| Вскришна порода | 48,7 | 2,2 | 46,1 | 0,47 | - | 0,15 | 0,075 | 0,066 | 0,016 |

Для виплавки феросиліцію в якості основного кремнійвмісного компонента були обрані хвости збагачення залізистих кварцитів Ново-

Криворізького ГОКа крупністю 0,25–0 мм. Раціональний склад вихідної шихти: хвости збагачення – 40%, кокс – 15%, залізна стружка – 45%.

Проведено дослідження газового і вуглецевотермічного відновлення зразків хвостів збагачення. Гранулометричний склад: вміст фракції - 0,075 мм в концентраті 97,4%; в хвостах 62,5%; в пробі з кар'єру 62,5%. Вміст магнітної фракції в концентраті близько 25%. Насипна вага 2,01 г/см$^3$. Вологість концентрату 2,9%, матеріал з кар'єру 11,45%, в хвостах 17,9%. Максимальний ступінь відновлення концентрату при однакових умовах проведення експериментів одержано при використанні деревного вугілля.

Для оцінки показників вуглецевотермічного відновлення заліза і кремнію при їх спільному знаходженні моделювали вплив температури і кількості вуглецевого відновника за програмою HSC Chemistry 5.11.

В системі Si-O-C при рівновазі поява конденсованої фази можлива при 1756 К, а рідкого кремнію - при 1962 К. Оцінку можливості отримання низькокремнистого феросиліцію провели на основі результатів розрахунку матеріального балансу плавки і результатів термодинамічного моделювання з використанням програм «Оракул» і HSC Chemistry 5.11. Проаналізовано можливість утворення карбідів і силіцидів в залізо-вуглецевих системах: $SiO_2$-$Fe_3C$-C, SiO-$Fe_3C$-C, $SiO_2$-$Fe_3C$-FeO-C: ймовірність початку утворення силіцидів заліза змінюється в наступній послідовності $Fe_3Si$>$Fe_5Si_3$>FeSi>Si, що пояснюється збільшенням в силіциді Fe, що більш легко відновлюється в порівнянні з Si.

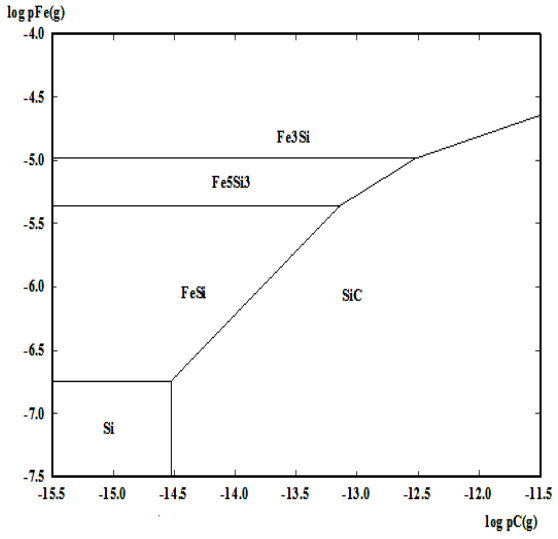



Рис. 11. Діаграма фазової стабільності з'єднань системи *Si–Fe–C* при температурі 1773К: $logp_{Fe}$-$logp_C$

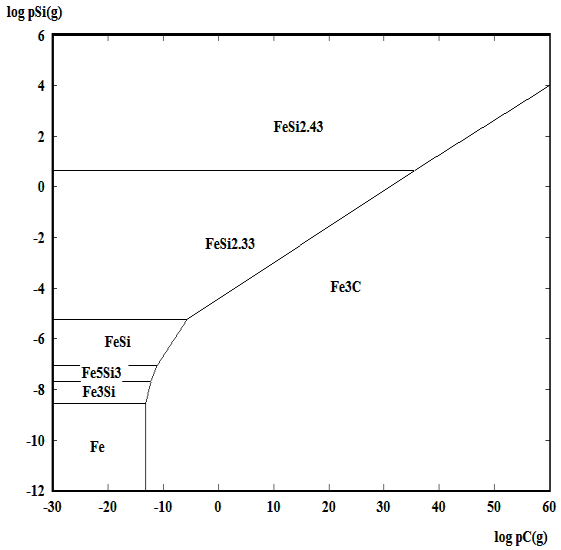



Рис. 12. Діаграма фазової стабільності з'єднань системи *Si–Fe–C* при температурі 1773К: $logp_{Si}$-$logp_C$

Поява сплаву починається при 1200˚С і при подальшому збільшенні температури йде перерозподіл заліза і кремнію в з'єднаннях $Fe_3Si$–FeSi–$Fe_5Si_3$ - в шлакову фазу переходять утворені в процесі відновлення складні сполуки ($CaFeSiO_4$, $FeSiO_3$). Шлакова фаза містить моносилікат заліза ($FeO \cdot SiO_2$). При температурах 800-900 К процес починається з відновлення $Fe_2O_3$ до $Fe_3O_4$ і

супроводжується появою $FeO \cdot SiO_2$, що підтверджує реалізацію процесу відновлення через первинне шлакоутворення (рис. 13).

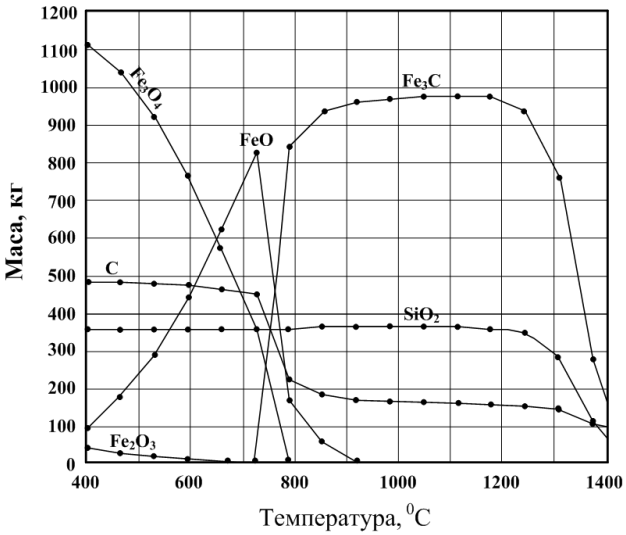



Рис. 13. Рівноважний розподіл компонентів системи «метал-шлак-газ» при одержанні низькокремністого феросиліцію

Процес відновлення може бути зведений до наступної схеми: випереджальне відновлення заліза з отриманням металу, насиченого вуглецем. Присутність в металі заліза, як розчинника і хімічного реагенту, та вуглецю, як відновлювача, значно покращує відновлення кремнію. На ранніх стадіях процесу при значній кількості оксидної фази, метал інтенсивно збагачується кремнієм, причому відношення кремнію до заліза досягає високих значень.

Експериментально підтверджено, що при витримці в печі Таммана при температурі 1573 К на протязі 60 хвилин із застосуванням коксику фракції 1-3 мм досягалась ступінь відновлення оксидів приблизно 52%, а при витримці 70 хвилин і температурі 1573 К із застосуванням коксику фракції 5-10 мм ступінь відновлення становила приблизно 35%.

Показана доцільність використання розкривних порід і «хвостів» збагачення в якості замінників кварциту і залізної стружки при отриманні низькокремністого феросиліцію. Склад сплаву залежить від температури та підготовки шихти. Залежно від цього можливо отримати або високовуглецевий метал типу чавуну, або, при достатньо високих температурах, низькокремністий феросиліцій.

У лабораторних умовах кафедри ТМП і ФХ проведені експерименти по відновлення гематиту до магнетиту в процесі електролізу води. В якості електроліту використовували стандартний 20% розчин NaOH, електродами слугували сталеві пластини. Показана термодинамічна можливість й реалізація процесів відновлення при електролізі води, досліджені процеси відновлення окислених руд у водних розчинах електролітів при низьких температурах нижче 90$^o$C із здобуттям магнітної фази. Встановлено, що оборотна вода є електролітом і має достатній потенціал для проведення процесу відновлення гематиту при електрохімічній дії без додавання електролітоутворюючих компонентів.

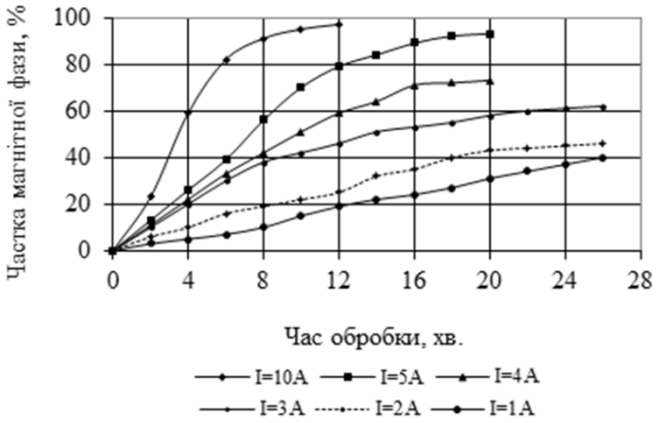



Рис. 14. Залежність виходу магнітної фракції від часу електролізу при різній силі струму

Показано, що процес магнетизуючого відновлення гематиту відбувається при одночасному протіканні декількох процесів: прямого відновлення іонів $Fe^{3+}$ до $Fe^{2+}$ - атомарним воднем на залізному катоді, електровідновленням і каталітичною дією іонів $Fe^{2+}$, що з'являються в електроліті при розчиненні матеріалу сталевого анода.

Дослідження показали можливість застосування процесу електролізу для проведення магнетизації окислених залізних руд. Важливе значення при цьому набуває вплив конструкційних особливостей експериментальних реакторів на результати відновлення гематиту до магнетиту; вплив матеріалів, з яких виготовляють електроди - анод та катод; вплив зміни електричних параметрів та складу електроліту на процес магнетизації.

Запропоновано для умов МК «Азовсталь» технологічні рекомендації щодо підготовки залізовмісних шламів як сировини для доменного і сталеплавильного виробництв, що відповідає вимогам переділу за фізичними властивостями і хімічним складом. Дрібнодисперсні відходи з вологістю до 35% потребують надання транспортабельності, сипкості, необхідного гранулометричного складу. Запропоновано для отримання металізованої сировини з високими якісними характеристиками проведення наступних технологічних операцій: підготовка залізовмісних шламів по гранулометричному складу і волозі; усереднення залізовмісних шламів для зниження коливання за хімічним складом; додаткове введення в залізовмісні відходи вуглецьвмісного матеріалу.

Встановлено, що найбільш ефективним способом попередньої підготовки залізовмісних шламів, що забезпечує отримання окускованої сировини необхідної якості, є змішування і усереднення за допомогою формування штабеля вологих залізовмісних шламів із заданою кількістю вуглецьвмісного модифікатора - торфу активованого. Використання торфу активованого дозволяє досягти не тільки отримання транспортабельного і сипучого матеріалу, а й ліквідувати дефіцит відновника в залізовмісних відходах.

Встановлено, що при механічному змішуванні вологих залізовмісних шламів з модифікуючою добавкою - торфом активованим, транспортабельність суміші і необхідний для відновлення вміст вуглецю в ній досягається при введенні у вологі шлами 10-20% торфу активованого. Попереднє змішування шламів з відстійника з торфом активованим здійснюють рудногрейферним краном, з подальшим пошаровим укладанням суміші в штабель, де здійснюється усереднення суміші і її вилежування. Остаточне змішування з введенням попередньо усередненої суміші сполучного проводять в

двохвалкових шнекових змішувачах типу крок 38 продуктивністю 45 $м^3$/годину.

Показано, що для одержання агломерату основністю 1,6 можлива заміна залізорудного концентрату залізною рудою «Суха Балка». Розрахунок шихти здійснювали для співвідношень «руда:концентрат» при поступовому заміщенні кількості концентрату на рудну складову. Кількість флюсу розраховували виходячи з досягнення основності 1,6 з урахуванням загальної кількості компонентів руди та концентрату. Колошниковий пил, шлами та зворот задавались у постійній кількості.

Спікання агломераційних шихт виконували у відповідності з трьох факторним планом експерименту Бокса-Бенкіна. Дослідними спіканнями показано, що значного впливу на міцність дослідного агломерату заміна концентрату рудою не має. Однак при співвідношенні руда/концентрат 9/1 збільшується час, при якому досягається максимальна температура газів що відходять, що може бути пов’язано зі зміненням порізності шару шихти при використанні більш крупних частинок залізної руди. Це загалом сказалось і на величині питомої продуктивності процесу. В наведених експериментах висота шару шихти була в межах 290-300 мм. Максимальне розрідження може бути рекомендоване на рівні 500-520 мм вод.ст.

Встановлений позитивний вплив заміни концентрату залізною рудою може бути пов’язано з хімічним складом залізної руди родовища «СУХА БАЛКА», яка містить оксид алюмінію та оксид магнію. Оксид алюмінію сприяє утворенню алюмосилікоферит. Кількість магнетиту зменшувавалась, оскільки він витрачався на утворення алюмосилікоферит. Крім того, при кристалізації магній входить в гратки двухкальцієвого силікату та запобігає поліморфному перетворенню $\beta\ 2CaO\cdot SiO_2 \rightarrow \gamma\ 2CaO\cdot SiO_2$, що впливає на міцність агломерату.

У **шостому розділі** виконано аналіз властивостей та перспектив використання вуглецевмісних матеріалів рослинного походження у металургійних технологіях. При розробці способів підготовки та теплової обробки вихідних шихт на основі дисперсних матеріалів рослинного походження параметри процесу визначаються хімічним складом, властивостями та функціональним призначенням кінцевого продукту. При спільній (сумісній) тепловій обробці сумішей, у складі яких CaO-, FeO- і C-вмісні матеріали з визначеними умовами проведення обпалу, одержують заданий склад і властивості кінцевого продукту.

Якість і стабільність фізико-хімічних властивостей встановлені на основі термодинамічного прогнозу розвинення реакцій з участю CaO, FeO і C, що містять компоненти–відходи. При тепловій обробці вихідної шихти кількісне співвідношення в ній матеріалів рослинного походження і компонентів її мінеральної основи забезпечують для продукту необхідний модуль основності, теплопровідність, температурний інтервал плавлення, в'язкість, текучість та ін. у відповідності з технологічним призначенням. Вміст FeO при виробництві теплоізоляційних (ТІС) і шлакоутворюючих сумішей (ШУС), які використуються для захисту дзеркала рідкої сталі в кристалізаторі МБЛЗ, обмежується 1…2% або повністю виключається. Тому раціональний

температурний інтервал сумісної теплової обробки складає 1150…1250°С, при якій відсутня значна хімічна взаємодія між піролізним вуглецем і FeO, а також з іншими оксидами мінеральної основи суміші (CaO, $SiO_2$, $Al_2O_3$, MnO і ін.).

При виробництві матеріалів для рафінування сталі склад суміші включає CaO, $SiO_2$. $Al_2O_3$ і С і необхідну кількість FeO, яка вводилась до складу вихідної суміші перед проведенням її теплової обробки. В подальшому для виключення можливої взаємодії FeO з С при проведенні сумісного обпалу вихідної суміші виконувалась умова, яка встановлена з урахуванням результатів термодинамічного прогнозу поведінки FeO та С при зміні температури та результатів дослідження кінетики даної реакції - ($1150°C < T_{\text{теплової обробки}} > 1050°C$).

Для забезпечення часткової гідратації вапна (до 50…55%) при перемішуванні компонентів вихідної суміші необхідно дотримання умови $CaO/W_{\text{суміші}} \geq 0{,}32$. Вміст CaO в дослідному шлакооутворюючому матеріалі на рівні 40…45% забезпечує підвищення температури вихідної суміші до 35…45°С. Додатковою і необхідною умовою забезпечення сипучості суміші при її дозуванні і транспортуванні, є вологість вихідної суміші на рівні 10…12%. В реальних умовах теплової обробки вихідних сумішей на основі відходів, що містять CaO, FeO та С, в похилій обертовій печі тривалість обробки складає 25…30 хв. В зоні печі з температурою вище 1000°С, вихідна суміш, що нагрівається, буде знаходитися не більше 5…7 хвилин.

Експериментальними даними встановлено, що в результаті теплової обробки протягом 25 хвилин суміші на основі дисперсного вапна (0…1 мм), сталеплавильного шламу з вологістю 42,5% та сухого гідролізного лігніну та шлаку алюмінотермії феромарганцю, отримано шлакоутворюючу суміш, вміст заліза в якій склав 0,84%. Ступінь дегідратації вапна склала 98,7%. Втрати вуглецю за рахунок його окислення киснем робочої атмосфери – 4,3%.

Визначено, що раціональним температурним діапазоном нагріву суміші є 1000…1150°С, при якій контролюється часткове відновлення оксидів заліза та перехід $Ca(OH)_2$ в CaO під час теплової обробки сумішей. Експериментально встановлена також доцільність використання в якості CaO-вмісного компонента відсівів вапняку, що утворюються при його підготовці до випалу. Ступінь випалу частинок вапняку фракції 1-3 мм в інтервалі температур від 1000…1150°С за 3-4 хвилини витримки досягає приблизно 92-96%, що забезпечувало високу якість вапна.

З використанням традиційних відновників і піролізованих відходів рослинного походження, в яких вміст активного піровуглецю досягає 92%, досліджували кінетику відновлення залізорудного матеріалу, що утворюється після повторного збагачення «хвостів» первинного збагачення залізних руд. Вихідні дані про хімічний склад досліджуваних матеріалів наведені в таблиці 8. Дослідження кінетики газового і вуглецевотермічного відновлення оксидів заліза здійснювали на термогравіметричній установці з безперервним контролем зміни маси наважки і періодичним контролем складу газів, що відходять.

Таблиця 8. Хімічний склад досліджуваних матеріалів

| Матеріал | $Fe_{заг.}$,% | FeO,% | $SiO_2$, % | CaO,% | MgO,% | $Al_2O_3$,% | S,% | P,% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Концентрат | 67,6 | 3,01 | 2,0 | 2,2 | 4,3 | 1,35 | 0,13/0,18 | 0,014/0,06 |
| Кар'єр | 14,53 | 2,73 | 1,72 | 1,8 | 3,8 | 1,19 | 0,023/0,039 | 0,076/0,1 |
| Хвости | 12,35 | 2,53 | 1,46 | 0,46 | 0,6 | 0,12 | 0,038/0,064 | - /0,02 |

В якості відновника використовували оксид вуглецю і тверді вуглецеві матеріали - дрібнодисперсний графіт, деревне і газове вугілля, нафтококс і дослідний матеріал рослинного походження, що пройшов попередню теплову обробку. На рисунку 15 представлені залежності ступеня відновлення дослідного концентрату при його відновленні деревним і газовим вугіллям, піролізованим лігніном і нафтококсом при $900^0$C.

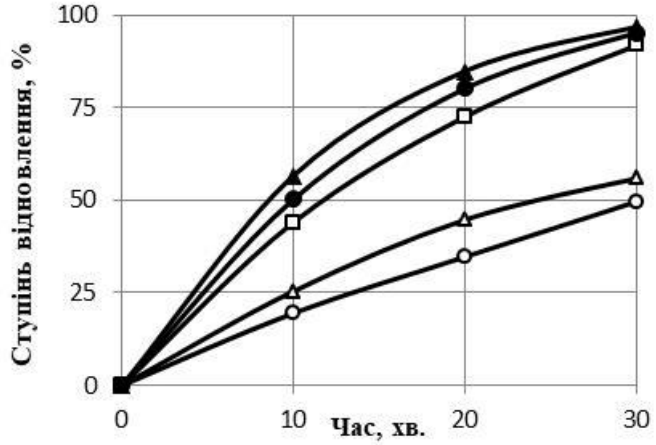



Рис. 15. Відновлення порошкоподібного дослідного концентрату при $900^0$C: ● - піролігнін; ▲ - деревне вугілля; ○ - нафтококс; Δ - газове вугілля; □ - піролізований гранульований вуглецевмісний відход рослинного походження

Одержані дані свідчать, що активність піролігніну, як відновника, порівняна з активністю деревного вугілля і набагато перевищує відновлювальні здатності нафтококсу і газового вугілля. Підвищення температури до $1000^0$C, залишаючи незмінним співвідношення між активностями використовуваних відновників, значно інтенсифікує процес відновлення у всіх досліджуваних випадках.

Встановлено, що в процесі теплової обробки лігніну з іншими дисперсними матеріалами техногенного походження, відбувається їх укрупнення за рахунок вихідної вологи лігніну (або внесеної з зовні), смол і бітумів, які виділяються при термічній деструкції лігніну.

На підставі отриманого елементного складу лігніну визначена розрахункова температура продуктів згоряння лігніну в залежності від його вологості і коефіцієнта надлишку повітря. Дані розрахунків наведено в табл. 9 та використовуються при розрахунках теплових балансів процесів теплової обробки сумішей на основі лігніну різної початкової вологості при зміні окислювального потенціалу робочого простору теплового агрегату. Гідролізний лігнін має теплотворну здатність, яка для абсолютно сухого лігніну становить 5500…6500 ккал/кг, для продукту з 18…25%-ною вологістю 4400…4800 ккал/кг, для лігніну з 65%-ною вологістю 1500…1650 ккал/кг.

Таблиця 9. Вплив вологості і коефіцієнта надлишку повітря на розрахункову температуру продуктів згоряння лігніну

| Коефіцієнт надлишку повітря | 1,0 | Розрахункова температура продуктів згоряння лігніну | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Вологість лігніну % | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
| Температура, ° | 1877 | 1799 | 1706 | 1591 | 1445 | 1253 | 988 |
| α | 1,5 | | | | | | |
| W, % | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
| T | 1424 | 1374 | 1313 | 1236 | 1136 | 1000 | 806 |
| α | 2,0 | | | | | | |
| W, % | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
| T | 1147 | 1111 | 1066 | 1010 | 935 | 832 | 679 |
| α | 2,5 | | | | | | |
| W, % | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
| T | 960 | 932 | 898 | 853 | 794 | 711 | 587 |
| α | 3,0 | | | | | | |
| W, % | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
| T | 825 | 803 | 775 | 739 | 690 | 621 | 517 |

При розробці захисних шлакоутворюючих сумішей для кристалізатора МБЛЗ на основі техногенних відходів використовували: в якості CaO-містячих компонентів - дисперсний матеріал з циклонів газоочисних споруд виробництва вапна; в якості $SiO_2$-містячих компонентів - дисперсний відход виробництва карбіду кремнію і шлам нейтралізації карбіду кремнію; в якості $Al_2O_3$-містячих компонентів - дисперсний вторинний матеріал виробництва електрокорунду і шлам нейтралізації електрокорунду; як F- і $R_2O$-містячі відходи - шлам кріолітового виробництва; в якості замінника аморфного графіту - лігнін з відвалів Запорізького гідролізного заводу, попередньо підданого обробці перегрітою парою, що дозволило відновити його вихідні властивості.

Шляхом теплової обробки вихідної суміші при заданому ваговому співвідношенні компонентів-відходів і лігніну 1:1 (суміш №1) та 1:0,6 (суміш №2) на абсолютно сухі їх маси отримані наступні склади дослідних зразків ШУС-Кр, наведені в таблиці 10. Встановлено, що при розливанні низько- і особливо низьковуглецевих сталей вміст вуглецю в ШУС-Кр є мінімальним, а при розливанні середньо- і високовуглецевих сталей може досягати значень 10…13%, не впливаючи суттєво на вміст вуглецю в сталі.

Таблиця 10. Хімічні склади мінеральної частини дослідних зразків ШУС-Кр*

| № суміші | C | CaO | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | F | $\Sigma(R_2O)$ | MgO | $N_2$ | S |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 12,6 | 32,4 | 33,2 | 2,9 | 6,5 | 3,9 | 1,6 | 0,10 | 0,08 |
| 2 | 6,1 | 33,3 | 35,8 | 3,7 | 5,8 | 3,1 | 2,3 | 0,11 | 0,05 |

**Дослідні матеріали отримані в лабораторній печі опору при нагріванні вихідної суміші при температурі $850^0$C на протязі 15-20 хв. Коефіцієнт надлишку кисню ($\alpha_{O2}$) становив 0,7…0,8.*

Вологість дослідних зразків ШУС для кристалізатора УНРС після примусового охолодження в атмосфері повітря або аргону складала не більше

0,45%, що відповідає вимогам діючих технологічних інструкцій по безперервному розливанню сталі до складу ШУС. У лабораторних умовах визначили насипну вагу зразків дослідного матеріалу, в'язкість шлакової фази при 1300°С, її основність і температурний інтервал плавлення. Значення інтервалів плавлення дослідних ШУС-Кр, отримано по методиці визначення вогнетривкості матеріалів ГОСТ 4069-69. Фракційний склад дослідних зразків захисних шлакоутворюючих сумішей для кристалізатора УНРС приведено в таблиці 11.

Таблиця 11. Фракційний склад дослідних зразків ШУС-Кр

| № суміші | Фракційний склад дослідних зразків ШУС – Кр, мм | | | | | | Насипна вага, т/м$^3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | + 2 | 1…2 | 0,5…1,0 | 0,25…0,5 | 0,065…0,25 | - 0,065 | |
| 1 | 9,1 | 11,6 | 5,1 | 16,9 | 34,1 | 20,2 | 0,82 |
| 2 | 10,3 | 12,7 | 6,4 | 17,6 | 35,3 | 21,8 | 0,94 |

Після помелу зразків дослідних сумішей їх насипна вага збільшилась до 1,0…1,1 т/м$^3$. Фізичні властивості досліджених зразків ШУС-Кр представлені в таблиці 12.

Таблиця 12. Фізичні властивості дослідних зразків ШУС-Кр

| № суміші | Питомий електроопір, Ом·см | Кут схилу, $^0$ | | Насипна вага, т/м$^3$ |
|---|---|---|---|---|
| | | статистичний | динамічний | |
| 1 | $8{,}2\cdot10^{11}$ | 60 | 45 | 0,82 |
| 2 | $7{,}3\cdot10^{11}$ | 58 | 43 | 0,94 |

Результати хімічного аналізу складів і визначення температурного інтервалу плавлення зразків дослідних і порівняльних ШУС для кристалізатора УНРС приведені в таблиці 13.

Таблиця 13. Хімічний склад, температурний інтервал плавлення і в'язкість мінеральної оксидної основи дослідних і порівняльної ШУС-Кр

| Тип ШУС-Кр | Вміст компонентів, % мас. | | | | | | | Температурний інтервал плавлення мінеральної основи, °С | | | | В'язкість, Па·с |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | $CaO/SiO_2$ | CaO | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $\Sigma R_2O$ | F | ΔT | $T_1$ | $T_2$ | $T_3$ | |
| Дослідна суміш № 1 | 12,6 | 0,97 | 32,4 | 33,2 | 2,9 | 3,9 | 6,5 | 80 | 1145 | 1190 | 1225 | 0,78 |
| Дослідна суміш № 2 | 6,1 | 0,91 | 33,3 | 35,8 | 3,7 | 3,1 | 5,8 | 105 | 1090 | 1135 | 1195 | 0,59 |
| ШУС-4 (НЛМК) | 8,6 | 0,80 | 29,7 | 34,8 | 7,0 | 4,6 | 14,4 | 135 | 1100 | 1190 | 1235 | 0,81 |

## ВИСНОВКИ

1. Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливої науково-технічної проблеми, що полягає у фізико-хімічному обґрунтуванні, розробці і впровадженні в металургійне виробництво комплексу раціональних технологічних схем і рішень щодо залучення матеріалів техногенного походження, накопичених і поточного виробництва, в тому числі гірничо-

рудної і металургійної промисловості, з використанням їх корисних властивостей в процесах одержання металів та сплавів, якість яких відповідатиме таким, що отримані за сучасними технологіями, з метою зменшення використання імпортованої сировини, скорочення наскрізної втрати провідних компонентів, зменшення витрат викопних видів сировини та палива та покращення екологічно стану промислово розвинутих регіонів України.

2. У процесах видобутку, переробки мінеральної сировини та палива, при виробництві металів та сплавів утворюється значна кількість відходів, які можуть фактично розглядатися як вторинні джерела цінних мінералів, потенціал корисних властивостей може бути використано після їх цільової підготовки та направлятися на переробку і повторне використання. Проведені комплексні дослідження свідчать про технологічну доцільність залучення й показана перспективність залучення дрібнодисперсних відходів збагачення марганцевої руди, що накопичуються у шламосховищах, до виробництва товарних марганцевих сплавів.

3. На основі результатів аналізу фізико-хімічних і реологічних властивостей концентратів 2 сорту показано, що характерна для них піщано-зерниста структура не забезпечує достатньої комкуємості аглошихти, що не дозволяє при проведенні грануляції одержати необхідний гранулометричний склад і міцнісні характеристики гранул, які є одними з важливих умов, що створюють необхідну газопроникність шару вихідної шихти, що спікається та забезпечує стабільність агломераційного процесу. Для підвищення комкуємості застосовано реагент торф гідроксидний в кількості 5%, при якому забезпечується підвищення ступіню огрудкування з 1,62 до 3,27, що зумовлено присутністю у складі реагенту гумінових речовин, одержаних лужною екстракцією гідроксиду натрію з отриманням водорозчинної солі гумату натрію, які мають характерну високу реакційну здатність утворювати міцні зв’язки з молекулами речовин, які включені в кристалічну структуру мінералів.

4. Встановлено, що при збільшенні у вихідній шихті для виробництва марганцевого агломерату кількості окисно-зернистого марганцевого конццентрату 2 сорту фракції 0-1мм до 50-70%, необхідно залучати реагент торф гідроксидний. При цьому поліпшується огрудкування шихти, забезпечується необхідна для стабілізації спікання газопроникність шару шихти, що дозволяє за рахунок досягнення раціональної основності, регулюємої кількості рідкої оксидної фази та формування раціонального фазового складу аглоспеку отримати високі показники міцності готового агломерату.

5. Вперше встановлено і використано при агломерації, що при створенні відповідних теплових умов, при яких зменшується швидкість охолодження верхнього шару агломерату, що досягається при укладці зверху на аглошихту двокомпонентного теплоізолюючого шару висотою 15-25мм із звороту фракції 3-5мм та палива фракції 0-1мм у кількості, що співпадає з кількістю палива, що знаходиться безпосередньо в аглошихті, що спікається з температурою запалювання 250-300°С, яка є меншою ніж у основного палива шихти (600-750°С). При цьому зменшується утворення склоподібної фази з 15% до 3% та

створюються умови для формування міцної структури агломерату та забезпечує підвищення виходу кондиційного продукту агломерації.

6. Встановлено на основі аналізу результатів математичного моделювання, що раціональний вміст вуглецю у вихідній шихті на рівні 9-11% забезпечує перехід марганцю в монооксидну фазу без утворення значної кількості силікатів марганцю, що має значення при відновленні марганцю вуглецем при виплавці феросилікомарганцю без енергетичних витрат на руйнування силікатної фази. Підвищення температури до 1350°С та основності до 0,45-0,48 сприяє збільшенню кількості вільного оксиду MnO та переважному утворенню силікату кальцію $3CaO•2SiO_2$, що зменшує вірогідність утворення $Ca_2SiO_4$ та здійснення фазового переходу $\beta\text{-}Ca_2SiO_4 \rightarrow \gamma\text{-}Ca_2SiO_4$, яке, як відомо, супроводжується збільшенням об’єму на 12% та приводить до розсипанням агломерату. Встановлений факт свідчить про одержання марганцевого агломерату з більш високою стабільністю механічних властивостей.

7. Встановлено, що в зразках дослідного агломерату марганець має тенденцію до участі в монооксідній фазі, тобто не пов'язаної з силікатами, а в базовому варіанті - в силікатній фазі. З результатів термодинамічних досліджень реакцій відновлення марганцю вуглецем при виплавці феросилікомарганцю відомо, що активність оксиду марганцю при його відновлення вуглецем в умовах феросплавної печі з використанням дослідного агломерату буде вище, так як не будуть потрібні енергетичні витрати на «руйнування» силікатної фази.

8. Показано, що для здійснення ефективної за результатами дефосфорації марганцевих сплавів і досягнення високих ступенів переводу фосфору в шлакову фазу, що обґрунтовано теоретично і підтверджено експериментально, доцільно проведення процесу дефосфорації сплаву в одну стадію з використанням брикетованої суміші, яка включає залізну окалину, вапно, боксит та ортосилікат натрію, що за рахунок створення шлаку з температурою плавлення 1400°С дозволило підвищити коефіцієнт наскрізного вилучення марганцю з вихідної сировини. Виключення зі складу матеріалів для дефосфорації фтористих з'єднань є дієвим фактором підвищення рівня екологічної чистоти процесу рафінування.

9. Запропоновано на основі теоретичних досліджень і експериментально підтверджено з метою раціонального використання природної сировини залучати у виробництво покривних порід видобутку залізної руди, які відрізняються складною мінеральною структурою та тонкими вкрапленнями оксидів заліза поміж кремнеземом. Складність створення умов і технологічного впровадження вилучення заліза з покривних порід родовищ залізної руди привела до розробки рекомендацій щодо технологічної сземи високотемпературної обробки покривних порід з одержанням низькокремністого феросиліцію (15-18% Si) та електрохімічної обробки з одержанням заліза та виходом водню.

10. Вперше визначено можливість використання методу електрохімічного впливу на зерна гематиту у складі важко збагачуваних окислених кварцитів при їх обробці у водних розчинах, що приводить до перетворення гематиту в

магнетит та подальшої магнітної сепарації. Встановлено основні параметри процесу відновлення гематитової складової окислених кварцитів з водної суспензії до магнетиту з набуттям магнітних властивостей та показана можливість заміни високолужних електролітів на нейтральні, утворені розчинами солей, що може бути альтернативою магнетизуючого випалу.

11. Вперше науково обґрунтовано та експериментально доведено, що раціональні умови теплової обробки вихідної шлакоутворюючої суміші, яка містить сухий лігнін або інший матеріал рослинного походження з вмістом летких 40-60% та дисперсної CaO з циклонів споруд газоочистки, досягаються при значеннях вологості суміші та вмісту CaO у суміші, які відповідають співвідношенню $W_{суміші}/CaO_{суміші}=0,18\div0,20$. При такому співвідношенні забезпечується ступінь гідратації порошкоподібного вапна не більше 50%, не відбувається розвиток самодовільного процесу піролізу лігніну та наступного неконтрольованого нагріву вихідної суміші на стадії підготовки шихти до обпалу. Процес самозагоряння піролізних газів контролюється відношенням мас компонентів: $M\ CaO_{\ дисп}/M$ лігніна $_{сух.} > 1,1$.

12. На основі теоретичного узагальнення та результатів фізико-хімічних досліджень і термодинамічного моделювання основних взаємодій створена наскрізна технологічна схема виробництва марганцевих феросплавів з використанням вітчизняних марганцевих руд з низьким вмістом марганцю та дрібнодисперсних відходів збагачення з метою стабілізації виробництва феросплавів на НЗФ в умовах неконтрольованого збільшення цін на сировину та паливо та підвищення ефективності виробництва феросплавів.

13. Впроваджено: технологія виробництва агломерату з основністю 1,6 од. з максимальною часткою залучення руди ПрАТ «СУХА БАЛКА»; технологія спікання марганцевого агломерату з використанням в шихті концентрату 2 сорту фракції 0-1 мм до 100% з оцінкою впливу використання даного агломерату на техніко-економічні показники виплавки феросилікомарганцю та розробкою оптимального шихтового та електричного режиму ведення плавки з мінімізацією можливого погіршення досягнутих техніко-економічних показників в умовах ПАТ НЗФ; рекомендації по утилізації залізомістячих шламів ПАО «МК «Азовсталь» при одержанні металізованої сировини.

## ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

**Статті у виданнях, що включені до міжнародних науково-метричних баз:**

1. Перескока В.В., Камкина Л.В., Анкудинов Р.В., **Стовба Я.В.** (Мяновская Я.В.), Колбин Н.А. Распределение компонентов системы «металл-шлак-газ» при получении низкокремнистого ферросилиция. Системные технологии. 2(85). 2013. С.106-114. Видання включено до НМБ Index Copernicus International

http://www.envirobiotechjournals.com/article_abstract.php?aid=8953&iid=259&jid=4

2. Пройдак Ю.С., **Мяновская Я.В.,** Камкина Л.В. Критериальные характеристики кинетики и массообмена при совместном восстановлении марганца и кремния. Сучасні проблеми металургії. №16. 2013. С.69-73. Видання включено до НМБ Index Copernicus International

3. **Мяновская Я.В.,** Пройдак Ю.С., Бабенко А.В., Камкин В.Ю. Гидродинамика и теплообмен капель металла при движении в слое шлака. Системные технологи. №5 (100). 2015. С.115-122. Видання включено до НМБ Index Copernicus International.

Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/st_2015_5_17

4. **Мяновская Я.В.,** Пройдак Ю.С. Подготовка и спекание мелкофракционного окисно-зернистого марганцевого концентрата. Сучасні проблеми металургії. №18. 2015. С.30-42. Видання включено до НМБ Index Copernicus International

5. Management of the process of obtaining manganese agglomerate by varying the components ratio in initial charge. **Yana Manovska**, Yuri Proydak, Igor Filippov, Victor Turishchev. Metallurgical and Mining Industry. №.1. 2016. P. 54-57. Видання включено до НМБ Index Copernicus International.

https://www.metaljournal.com.ua/assets/Journal/english-edition/MMI_2016_1/9_Yana-Manovska.pdf

6. Пройдак Ю.С., **Мяновская Я.В.,** Ольшанский В.И., Филиппов И.Ю., Бабенко А.В. Спеание марганцевого агломерата с использованием в шихте зернистого концентрата 2 сорта фракции 0-1мм. Сучасні проблеми металургії. №19. 2016. С.18-26. Видання включено до НМБ Index Copernicus International

7. Куцін В.С., Величко О.Г., Камкіна Л.В., **Мяновська Я.В.,** Ду Юньшен. Зниження вмісту фосфору у марганцевих сплавах при окислювальній обробці. Системні технології. №5 (118). 2018. С.196-204. Видання включено до НМБ Index Copernicus International

8. Reducing of $CO_2$ emissions in blast furnace processthrough decreasing of coke consumption andutilization of waste due to their mutual effortstowards production of self-reducing pellets. Journals By EM International. Pollution Research (ISSN:0257-8050). Vol 37, Issue 3, 2018; P. 801-806. Nataliia Vaniukova, Dmitrij Kovalyov, Anton Vaniukov, Alexander Vyskrebenets and **Yana Mianovska**. (SCOPUS)

9. **Мяновська Я.В.,** Пройдак Ю.С., Камкіна Л.В., Анкудінов Р.В. Механичне подрібнення компонентів силікомарганцевої шихти для підвищення показників відновлювальності. Сучасні проблеми металургії. №23. 2020. С.63-82. Видання включено до НМБ Index Copernicus International

**Статті у наукових фахових виданнях України:**

10. Управление процессом получения марганцевого агломерата варьированием соотношения компонентов в исходной шихте. **Я.В. Мяновская, Ю.С.**Пройдак, Турищев В.В., Филиппов И.Ю. Металлургическая и горнорудная промышленность. 2015. № 6. С. 29-32.

11. Анкудинов Р.В.,Камкина Л.В., **Мяновская Я.В.** Методика теоретического исследования условий фазовых равновесий в системе кремний-кислород-углерод. Теория и практика металлургии. №3-6.2015.С.5-7.

12**. Мяновская Я.В.,** Пройдак Ю.С. Оценка степени завершенности тепло- и массообменных процессов при движении фаз в процессах формирования марганцевых сплавов. Теорія і практика металургії. Дніпро. №1-2 (108-109). 2017. С. 5-9.

13. **Мяновская Я.В.** Управление содержанием фосфора при выплавке марганцевых сплавов. Теорія і практика металургії. Дніпро. № 3-4 (110-111). 2017. С. 58-63.

14**. Мяновська Я.В.,** Пройдак Ю.С., Камкіна Л.В., Бабенко О.В., Колбін М.О. Фізико-хімічні основи і реалізація технології спікання агломерату основністю 1,6 з застосуванням руди родовища СУХА БАЛКА. Теорія і практика металургії. Дніпро. № 6. 2018. С.81-92.

15. **Мяновська Я.В.,** Камкіна Л.В., Іващенко В.П., Анкудінов Р.В., Безшкуренко О.Г., Дворковий О.І. Дослідження впливу електрохімічної дії на відновлення гематиту у складі окислених залізистих кварцитів. Теорія і практика металургії. Дніпро. № 1 (118). 2019. С. 71-76.

16. **Мяновська Я.В.,** Мішалкін А.П., Ду Юньшен, Камкіна Л.В., Ісаєва Л.Є., Анкудінов Р.В., Варіцев А.О. Рафінування марганцевих сплавів з високим вмістом фосфору, що утворюються при електрометалургійній дефосфорації марганцевої руди. Теорія і практика металургії. Дніпро. №2. 2019. С.186-188.

17. **Мяновська Я.В.,** Пройдак Ю.С., Камкіна Л.В. Перетворення мінеральних складових марганцевих руд при температурних умовах формування агломерату. Теорія і практика металургії. Дніпро. №3. 2019. С.42-51.

18. **Мяновська Я.В.,** Мішалкін А.П., Анкудінов Р.В., Токарєв С.І., Дворковой О.І. Використання матеріалів рослинного походження в процесах переробки залізовмісних металургійних відходів. Теорія і практика металургії. Дніпро. № 4. 2019. С. 38-49.

19. Величко О.Г., **Мяновська Я.В.,** Карбовничек М., Ду Юньшен, Мішалкін А.П., Камкіна Л.В. Безвідходна окислювальна дефосфорація високофосфористих марганцевих сплавів за участю охолоджувачів плавки // Теорія і практика металургії. Дніпро. №6. 2019. С.19-30.

20. **Mianovska Ya.**, Projdak Yu., Kamkina L., Ankudinov R., Babenko O., Kirichok V. Solid phase reaction between components of the charge in the areas burning solid fuel and features of formation liquid phase. Теорія і практика металургії. Дніпро. №2. 2020. С. 26-37.

**Статті у закордонних виданнях:**

21. Пройдак Ю.С., **Стовба Я.В**. (Мяновская Я.В.), Камкина Л.В., Гогенко О.А., Гечу К.Н. Выбор рационального состава шихты и способа подготовки с целью повышения использования в металлургическом переделе при получении марганцевих сплавов низькосортного концентрата. Series: Monografie. № 40. “New technologies and achievements in metallurgy, material engineering and production engineering”. Czestohowa, 2014. С. 98-104.

22. Joint carbon-thermal reduction of manganese and silicon: the formation of equilibrium phases. Yu.S. Proydak, Ya.V. **Myanovskaya, A.A.** Nadtochiy, V.Yu. Kamkin. Series: Monografie. № 48. “New technologies and achievements in

metallurgy, material engineering and production engineering". Czestohowa, 2015. С. 28-32.

23. Dephosphorization of high-carbon manganese melts with oxide mixtures. Proydak Yu.S., **Myanovskaya Ya.V.,** Ankudinov R.V., Kamkin V.Yu. «New technologies and achievements in metallurgy, materiał engineering and production engine- ering». Monografie Nr 56. Częstochowa, 2016. С. 116-122.

24. Ю.С. Пройдак, Я.В. Мяновская, В.Ю. Камкин, А.В.Бабенко. Комплексный подход к использованию мелкозернистого марганцевого концентрата в процессах производства марганцевых сплавов. Politechnika częstochowska. Wydział inżynierii produkcji i technologii materiaływ. Inżynieria procesyw produkcji. Wybrane aspekty. Praca zbiorowa. Redakcja naukova Artur Hutny, Marek Warzecha. Seria: Monografie. № 65. Częstochowa 2016, pp. 60-65.

25. Physicochemical features of thermal dephosphorization of manganese ores. **Myanovskaya Ya.V.,** Proydak Yu.S. Series: Monografie. № 68. "New technologies and achievements in metallurgy, material engineering and production engineering". Czestohowa, Poland, 2017. С. 34-37.

26. Металлургическая переработка продуктов обогащения марганцевой руды и отходов производства марганцевых ферросплавов. **Мяновская Я.В.,** Пройдак Ю.С., Камкина Л.В., Камкин В.Ю., Токарев С.И. Сборник материалов юбилейной международной научно-практической конференции «Современные инновации в области науки, технологий и интеграции знаний», посвященной 60-летию Рудненского индустриального института. 17-18 октября 2019 года, г. Рудный, Республика Казахстан. С. 381-391.

**Патенти України на винахід:**

27. Патент 113367 (UA). Шихта для виробництва марганцевого агломерату. Публікація відомостей про видачу патенту: 10.01.2017, Бюл. № 1. **Мяновська Я.В.,** Пройдак Ю.С., Колбін М.О., Мішалкін А.П., Камкін В.Ю., Бабенко О.В.

28. Патент 114147 (UA). Спосіб дефосфорації рідкого вуглецевого феромарганцю з підвищеним вмістом кремнію. Публікація відомостей про видачу патенту: 25.04.2017, Бюл. № 8. **Мяновська Я.В.,** Пройдак Ю.С., Камкіна Л.В., Мішалкін А.П., Грищенко Ю.М.

29. Патент на винахід UA 116858 C2. Пройдак Ю.С., **Мяновська Я.В.,** Філіпов І.Ю., Камкіна Л.В., Колбін М.О., Мішалкін А.П., Бабенко О.В., Анкудинов Р.В., Безшкуренко О.Г. Спосіб виробництва агломерату. Публікація відомостей про видачу патенту 10.05.2018. Бюл. № 9.

30. Патент на корисну модель №83042. Шихта для отримання низькокремнєвого феросиліцію / Камкіна Л.В., Перескока В.В., Стогній Ю.Д., Колбін М.О., Пройдак Ю.С., Мішалкін А.П., **Стовба Я.В.** (Мяновська Я.В.)**,** Сокур Ю.І. 27.08.2013. Бюл. № 16.

**Матеріали, які засвідчують апробацію дисертації на наукових конференцій:**

31. Управление процессом получения марганцевого агломерата регулированием соотношения количеств компонентов / Пройдак Ю.С., Камкина Л.В., **Мяновская Я.В.** // Автоматизация: проблемы, идеи, решения: материалы

междунар. науч. - техн. конф. 9-13 сентября 2013 г. Севастополь: СевНТУ. С. 200-202.

32. Survey of 11 th International Symposium of Croatian Metallurgical Society (CMS). SHMD `2014 «Materials and Metallurgy». Šibenik, 22–26 June 2014. **Y.V.Stovba** (Mianovskaya Ya.V.), L.V.Kamkina, R.V.Ankudinov, N.A.Kolbin. Theoretical evaluationof the behavior of manganese oxides in reductive thermal processing of manganese ore dressing products. P.50. http://public.carnet.hr/metalurg

33. Resource saving in manganese ferroalloy production using low-grade manganese ore concentrates / Proydak Yu.S., **Mianovskaya Ya.V.** // Energy efficiency and environmental friendliness are the future of the global Ferroalloy industry: Proceedings of the Fourteenth International Ferroalloys Congress INFACON XIV. May 31–June 4, 2015, Kiev, Ukraine. – P. 27-31.

34. Пройдак Ю.С., Камкіна Л.В., **Мяновська Я.В.** Зниження залежності феросплавного виробництва України від імпорту марганцевої сировини. Друга науково-практична конференція "Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування". Україна, м. Трускавець, 5–8 жовтня. 2015. С.67-72.

35. Камкіна Л.В., **Мяновська Я.В.,** Мішалкін А.П. Раціональна технологія використання вапняків в технологічному процесі виплавки сталі. Міжнародний геологічний форум «Актуальні проблеми та перспективи розвитку геології: наука й виробництво» (Геофорум-2015). м.Одеса. 7-12 вересня 2015 р. У 2 т. – Т. 1. К.: УкрДГРІ, 2015. 242 с. - С. 118-121.

36. Полиномиальное описание процесса агломерации марганцевой руды. **Мяновская Я.В.,** Бабенко А.В., Филиппов И.Ю., Анкудинов Р.В. Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Інформаційні технології в металургії та машинобудуванні» (ИТММ-2017). 28–30 березня 2017 р. м. Дніпро, Україна. - С. 121.

37. Рециклінг вторинних матеріалів видобутку та виробництва марганцевих феросплавів. **Мяновська Я.В.,** Пройдак Ю.С., Камкіна Л.В. Анкудінов Р.В. «Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування». Матеріали Четвертої міжнародної науково-практичної конференції: у 2 т. 6–10 листопада 2017 р., м. Трускавець. - К.: ДКЗ, 2017. - Т.2. - С. 307-313.

38. Связь природы оксида с механизмом восстановления и интенсификацией процесса извлечения металла. Камкина Л.В., Пройдак Ю.С., **Мяновская Я.В.**, Гришин А.М., Анкудинов Р.В. XIV International Conference «Strategy of Quality in Industry and Education». June 4-7 2018, Varna, Bulgaria. Proceedings in two volumes. Vol. 2. – С. 91-97.

39. Розвиток залізорудної сировинної бази та залучення руди родовища «СУХА БАЛКА» до використання в агломераційному виробництві. **Мяновська Я.В.,** Пройдак Ю.С., Камкіна Л.В., Анкудінов Р.В. «Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування». Матеріали Шостої міжнародної науково-практичної конференції: у 2 т. 7–11 жовтня 2019 р., м. Трускавець. - К.: ДКЗ, 2019. - Т.1. - С. 76-82.

# АНОТАЦІЯ

**Мяновська Я.В. Наукові та технологічні засади залучення у металургійне виробництво техногенних матеріалів для розширення сировинної бази металургії -** Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.02 - «Металургія чорних і кольорових металів та спеціальних сплавів» - Національна металургійна академія України, Міністерство освіти і науки України, м. Дніпро, 2021.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню важливої науково-технічної проблеми, що полягає у фізико-хімічному обґрунтуванні, розробці і впровадженні в металургійне виробництво комплексу раціональних технологічних схем і рішень щодо залучення матеріалів техногенного походження, накопичених і поточного виробництва, в тому числі гірничо-рудної і металургійної промисловості, з використанням їх корисних властивостей в процесах одержання металів та сплавів, якість яких відповідатиме таким, що отримані за сучасними технологіями, з метою зменшення використання імпортованої сировини, скорочення наскрізної втрати провідних компонентів, зменшення витрат викопних видів сировини та палива та покращення екологічно стану промислово розвинутих регіонів України.

Аналізом фізико-хімічних і реологічних властивостей окисно-зернистих концентратів 2 сорту фракції 0-1мм показано, що характерна для них піщано-зерниста структура не забезпечує достатньої комкуємості аглошихти, що не дозволяє при проведенні грануляції одержати необхідний гранулометричний склад і міцнісні характеристики гранул. Доведено можливість повернення 50…70% (проти звичайного 10…15 %) дрібнодисперсного (фракції 0-1 мм) марганцевого концентрату 2 сорту в шихту виробництва марганцевого агломерату за рахунок використання реагенту торф гідроксидний (РТГ) у кількості 5…7% з одночасним підвищенням міцності гранул огрудкованої шихти.

Уперше встановлено і використано при агломерації спосіб створення відповідних теплових умов, при яких зменшується швидкість охолодження верхнього шару агломерату, що досягається при укладці зверху на аглошихту двокомпонентного теплоізолюючого шару із звороту фракції та палива. При цьому зменшується утворення склоподібної фази з 15% до 3%.

Встановлено на основі аналізу результатів математичного моделювання, що раціональний вміст вуглецю у вихідній шихті на рівні 9-11% забезпечує перехід марганцю в монооксидну фазу без утворення значної кількості силікатів марганцю, що знижує енергетичні витрати при відновленні марганцю вуглецем при виплавці феросилікомарганцю.

Показано, що для здійснення ефективної за результатами дефосфорації марганцевих сплавів і досягнення високих ступенів переводу фосфору в шлакову фазу, доцільно проведення процесу дефосфорації сплаву в одну стадію з використанням брикетованої суміші, яка включає залізну окалину, вапно,

боксит та ортосилікат натрію, що за рахунок створення шлаку з температурою плавлення 1400°С дозволило підвищити коефіцієнт наскрізного вилучення марганцю з вихідної сировини. Виключення зі складу матеріалів для дефосфорації фтористих з'єднань є дієвим фактором підвищення рівня екологічної чистоти процесу рафінування.

Запропоновано на основі теоретичних досліджень і експериментально підтверджено залучення у виробництво покривних порід видобутку залізної руди, які відрізняються складною мінеральною структурою та тонкими вкрапленнями оксидів заліза поміж кремнеземом. Розроблено рекомендації щодо технологічної схеми високотемпературної обробки покривних порід з одержанням низькокремністого феросиліцію (15-18% Si) та електрохімічної обробки з одержанням заліза та виходом водню, що приводить до перетворення гематиту в магнетит та вилучення магнітною сепарацією.

Встановлено раціональні умови теплової обробки вихідної шлакоутворюючої суміші, яка містить сухий лігнін або інший матеріал рослинного походження з вмістом летких 40-60% та дисперсну CaO з циклонів споруд газоочистки, співвідношенням яких контролюється ступінь гідратації порошкоподібного вапна не більше 50% та процес самозагоряння піролізних газів.

На основі теоретичного узагальнення та результатів фізико-хімічних досліджень і термодинамічного моделювання основних взаємодій створена наскрізна технологічна схема виробництва марганцевих феросплавів з використанням вітчизняних марганцевих руд з низьким вмістом марганцю та дрібнодисперсних відходів збагачення з метою стабілізації виробництва феросплавів на АТ «НЗФ» та підвищення ефективності виробництва феросплавів.

Впроваджено: технологія спікання марганцевого агломерату з використанням в шихті окисно-зернистого концентрату 2 сорту фракції 0-1 мм до 70% у суміші з реагентом торф гідроксид ний в якості в’яжучого про огрудкуванні; розроблені шлакоутворюючі суміші для обробки супутнього високо фосфористого марганцевого сплаву, що утворюється при одержанні шлаку марганцевого мало фосфористого; рекомендації по утилізації залізовмісних шламів ПАО «МК «Азовсталь» при одержанні металізованої сировини; нові технологічні рішення щодо залучення у металургійне виробництво матеріалів техногенного походження впроваджено в лекційних курсах та використовуються при виконанні випускних кваліфікаційних робіт бакалаврів та магістрів ОПП 136 Металургія Національної металургійної академії України.

**Ключові слова**: марганцева руда, залізна руда, збагачення, техногенні родовища, відходи, концентрати, агломерація, мікроструктура, механічні властивості, виплавка марганцевих феросплавів, екологія, феросплави, рафінування, фосфор, термодинаміка.

## ABSTRACT

**Mianovska Y.** Scientific and technological bases of involvement in metallurgical production of technogenic materials for expansion of raw material base of metallurgy. - Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of technical sciences on a specialty 05.16.02 - "Metallurgy of ferrous and nonferrous metals and special alloys" - National metallurgical academy of Ukraine, the Ministry of Education and Science of Ukraine, Dnipro, 2021.

The dissertation is devoted to the solution of an important scientific and technical problem, which consists in physical and chemical substantiation, development and introduction in metallurgical production of a complex of rational technological schemes and decisions on attraction of materials of technogenic origin, accumulated and current production, including mining and metallurgical industry, using their useful properties in the processes of obtaining metals and alloys, the quality of which will correspond to those obtained by modern technologies, in order to reduce the use of imported raw materials, reduce through loss of conductive components, reduce fossil fuels and improve the environment of industrialized regions of Ukraine.

Analysis of physicochemical and rheological properties of oxide-granular concentrates of grade 2 fraction 0-1 mm shows that their characteristic sand-granular structure does not provide sufficient clumping of the charge, which does not allow to obtain the required particle size distribution and strength characteristics of granules. The possibility of returning 50…70% (against the usual 10…15%) of fine (0-1 mm fraction) manganese concentrate of the 2nd grade to the charge of manganese agglomerate production due to the use of peat hydroxide (RTG) reagent in an amount of 5…7% with simultaneous increase the strength of the granules of the pelletized charge.

For the first time, a method of creating appropriate thermal conditions was established and used in agglomeration, under which the cooling rate of the upper agglomerate layer is reduced, which is achieved by laying a two-component heat-insulating layer from the return fraction and fuel. This decreases the formation of glassy phase from 15% to 3%.

It is established on the basis of the analysis of mathematical modeling results that the rational carbon content in the initial charge of 9-11% provides the transition of manganese into the monoxide phase without the formation of a significant amount of manganese silicates, which reduces energy costs.

It is shown that in order to carry out effective dephosphorization of manganese alloys and achieve high degrees of phosphorus conversion into the slag phase, it is advisable to carry out the process of dephosphorization of the alloy in one stage using a briquetted mixture. This mixture includes iron scale, lime, bauxite and sodium orthosilicate, which due to the creation of slag with a melting point of 1400°C allowed to increase the rate coefficient of through extraction of manganese from raw materials.

Exclusion from the composition of materials for dephosphorization of fluoride compounds is an effective factor in increasing the level of environmental friendliness of the refining process.

Based on theoretical research, the involvement of iron ore mining in the production of cover rocks, which have a complex mineral structure and fine inclusions of iron oxides between silica, has been proposed and experimentally confirmed.

Developed recommendations for the technological scheme of high-temperature treatment of rocks with low-silicon ferrosilicon (15-18% Si) and electrochemical treatment with iron and hydrogen yield, which leads to the conversion of hematite into magnetite and extraction by magnetic separation.

Rational conditions are established of heat treatment of the initial slag-forming mixture containing dry lignin or other material of plant origin with a volatile content of 40-60% and dispersed CaO from cyclones of gas treatment plants, the ratio of which controls the degree of hydration of powdered lime not more than 50% and the process of spontaneous combustion of pyrolysis gases.

On the basis of theoretical generalization and results of physicochemical researches and thermodynamic modeling of the basic interactions created the through technological scheme of production of manganese ferroalloys with use of domestic manganese ores with low content of manganese and fine waste of enrichment for the purpose of stabilization of production of ferroalloys on JSC «Nikopol Ferroalloy Plant».

Implemented: technology of sintering of manganese agglomerate with the use in the charge of oxide-granular concentrate of the 2nd grade fraction 0-1 mm up to 70% in a mixture with the reagent peat hydroxide as a binder; developed slag-forming mixtures for processing the concomitant highly phosphoric manganese alloy formed during the production of manganese low-phosphorus slag; recommendations for utilization of iron-containing sludge of PJSC «AZOVSTAL IRON & STEEL WORKS» in obtaining metallized raw materials; new technological solutions for the involvement in the metallurgical production of materials of man-made origin are introduced in lecture courses and are used in the implementation of final qualification works of bachelors and masters educational and professional program 136 Metallurgy of the National Metallurgical Academy of Ukraine.

**Keywords**: manganese ore, iron ore, beneficiation, man-made deposits, waste, concentrates, agglomeration, microstructure, mechanical properties, manganese ferroalloys smelting, ecology, ferroalloys, refining, phosphorus, thermodynamics.