

На правах рукописи



Зоря Вячеслав Николаевич

Исследование техногенных отходов черной металлургии, в том числе  
отходов от обогащения и сжигания углей, и разработка технологий их  
переработки

Специальность 05.16.07

«Металлургия техногенных и вторичных ресурсов»

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Москва – 2015

Диссертационная работа выполнена на кафедре теплоэнергетики и экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский государственный индустриальный университет»

**Научный руководитель:**

Доктор технических наук, доцент, профессор  
кафедры теплоэнергетики и экологии  
ФГБОУ ВПО «СибГИУ»

**Волынкина Екатерина Петровна**

**Научный консультант:**

Кандидат технических наук, доцент, доцент  
кафедры строительных технологий и матери-  
алов  
ФГБОУ ВПО «СибГИУ»

**Столбоушкин Андрей Юрьевич**

**Официальные оппоненты:**

Доктор технических наук, профессор, про-  
фессор кафедры «Технологии и оборудова-  
ние металлургических процессов» ФГБОУ  
ВПО «МАМИ»

**Еланский Геннадий Николаевич**

Кандидат технических наук, менеджер по  
исследованию сырья Центра исследования  
сырья ОАО «Северсталь»

**Деткова Татьяна Викторовна**

**Ведущее предприятие:**

**ФГБОУ ВПО «Кузбасский государ-  
ственный технический университет  
им. Т.Ф. Горбачева»**

Защита диссертации состоится «25» июня 2015г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 212.132.02 при Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 6, ауд. А-305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» - <http://misis.ru>.

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения) просьба отправлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, Учёный совет. Копии отзывов можно присылать на e-mail: [misistlp@mail.ru](mailto:misistlp@mail.ru).

Автореферат разослан « 27 » апреля 2015 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д.212.132.02,  
к.т.н., доцент



Колтыгин А.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы** обусловлена накоплением огромного количества техногенных отходов на территории предприятий металлургического комплекса, включая подготовку сырья, непосредственно металлургический передел и смежные производства. Являясь источниками загрязнения окружающей среды, в то же время, объекты размещения отходов представляют собой перспективные техногенные месторождения ценных компонентов, из которых наибольшую ценность для черной металлургии представляет железо. Тенденция снижения запасов железной руды делает особенно актуальной переработку накопленных отходов с целью получения техногенного железорудного сырья.

Примером крупнейшего техногенного образования черной металлургии является шламонакопитель Западно-Сибирского металлургического комбината (ЗСМК), на территории которого накоплено свыше 100 млн.т отходов, включая отходы обогащения и сжигания углей, шламы газоочисток металлургических цехов, конвертерный шлак. В связи с окончанием срока эксплуатации шламонакопитель переходит в категорию перспективных техногенных месторождений сырьевых материалов, имеющих ценность, как для черной металлургии, так и для других отраслей. Для его практической разработки необходимы знания об особенностях форм нахождения в накопленных отходах ценных компонентов, прежде всего, железа, их технологических свойствах и методах извлечения.

**Цель работы.** Научное обоснование и экспериментальное исследование методов получения техногенных железосодержащих концентратов для черной металлургии и техногенного сырья для других отраслей промышленности из накопленных отходов металлургического комплекса, имеющих различное происхождение, включая железосодержащие шламы газоочистных устройств, золу от сжигания углей, отходы углеобогащения, конвертерные шлаки.

**Научная новизна.** Комплекс проведенных в работе исследований с использованием методов мессбауэровской спектроскопии, рентгенофазового, хи-

мического и синхронного термического анализов, оптической микроскопии позволил расширить представления и получить новые научные знания о минеральном составе и кристаллохимической структуре техногенных отходов металлургического комплекса различного происхождения.

1. Методом мессбауровской спектроскопии впервые получены оценки параметров сверхтонкой структуры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в железосодержащих шламах газоочистки, золе от сжигания углей и отходах углеобогащения и установлены особенности кристаллической структуры железосодержащих минералов.
2. Установлено распределение ионов железа в железосодержащих шлаках газоочистки - между гематитом  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , магнетитом  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , вюститом  $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$  и металлическим железом  $\alpha\text{-Fe}$ , в золе от сжигания углей – между гематитом, магнетитом, сидеритом  $\text{FeCO}_3$  и железосодержащими силикатами, в отходах углеобогащения – между сидеритом и пиритом  $\text{FeS}_2$ .
3. Выявлены различия кристаллической структуры магнетита в железосодержащих шлаках и золе от сжигания углей, которая представлена ионами  $\text{Fe}^{3+}$  тетраэдрической позиции и ионами  $\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}$  октаэдрической позиции в различной степени нестехиометрии.
4. Методом оптической микроскопии установлены особенности железосодержащих минералов в отходах переработки углей, которые в золе от сжигания углей находятся внутри сферолитов из силикатного стекла, а в отходах углеобогащения – в срастании с углистыми частицами (аргиллитами, алевролитами).

**Практическая значимость работы и рекомендации к использованию результатов.** Впервые выполнена оценка запасов железа и его соединений на территории техногенного месторождения металлургического предприятия.

Обосновано, что отходы металлургического комплекса, имеющие различное происхождение (железосодержащие шламы газоочистки, зола от сжигания углей, отходы углеобогащения, конвертерные шлаки) по минеральному составу, структурно-текстурным особенностям, содержанию железа и примесей

следует рассматривать в качестве техногенного сырья, прежде всего, железорудного сырья для черной металлургии. Получены сведения об особенностях фазового состава железосодержащих минералов, обусловленных происхождением отходов, и фазовых превращениях железа в процессе термической обработки, что позволяет сделать обоснованный выбор и прогнозировать эффективность технологий переработки отходов.

Научно обоснованы и экспериментально подтверждены оптимальные способы и технологические режимы извлечения железа методами магнитной сепарации из техногенных отходов металлургического комплекса, имеющих различное происхождение. Показано, что для усиления магнитных свойств железосодержащих минералов в отходах углеобогащения целесообразно использовать магнетизирующий обжиг с получением сырья, обогащенного сильномагнитными минералами (магнетит и маггемит). С использованием методов математической обработки экспериментальных данных получены функциональные зависимости, позволяющие оптимизировать режимные параметры процесса и выполнить прогнозные расчеты выхода железоконцентрата при сухом магнитном обогащении различных видов отходов металлургического предприятия.

Разработаны технологии переработки накопленных в шламонакопителе ЗСМК отходов, реализация которых позволит переработать шламонакопитель в течение 25 лет и получить свыше 30 млн.т техногенного железоконцентрата со средним содержанием железа 61%, более 6 млн.т металлоконцентрата из укладываемых в дамбу конвертерных шлаков с содержанием железа от 56 до 90%, а также около 70 млн.т щебня и песка для дорожного и гражданского строительства, который может быть использован также для технической рекультивации территории шламонакопителя по мере его разработки.

Полученные научные результаты внедрены в условиях металлургического предприятия ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», г. Новокузнецк, на предприятии по переработке отходов металлургического производства ООО «Технологии рецик-

линга», г. Новокузнецк, в ООО «Бердский кирпичный завод», г. Бердск, в учебном процессе ФГБОУ ВПО «СибГИУ». Полученные результаты могут быть также использованы при разработке технологий извлечения железа из идентичных видов отходов металлургических предприятий, а также предприятий углеобогащения и теплоэнергетики.

**Соответствие диссертации паспорту научной специальности.** Отраженные в диссертации научные положения соответствуют области исследования (п. 6 «Процессы подготовки техногенного сырья к промышленному использованию» и п. 9 «Рециклинг материалов») специальности 05.16.07– Металлургия техногенных и вторичных ресурсов по номенклатурам специальностей научных работников «Технические науки».

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы докладывались на следующих конференциях, семинарах: Международной научно-практической конференции «Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе» (Новокузнецк, 2010г.); Международной конференции «Сотрудничество для решения проблемы отходов» (Харьков, Украина, 2011г.); X юбилейной Международной научно-практической конференции «Развитие керамической промышленности России – КЕРАМТ-ЭКС-2012» (Санкт-Петербург, 2012г.); Международной научно-практической конференции «Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия промышленных регионов России» (Новокузнецк, 2012г.); Международном экологическом форуме (Кемерово, 2013); 3-й Международной конференции по гражданскому строительству и строительным материалам «Advances in Civil Engineering and Building Materials III» (Гонконг, 2013г.); Международной научно-практической конференции «Инновационные разработки и новые технологии в строительном материаловедении» (Новосибирск, 2014г.).

**Публикации.** Основное содержание диссертации отражено в 17 публикациях, в том числе в 1 монографии, 6 изданиях, входящих в перечень ВАК, и 1 патенте РФ.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и 18 приложений. Изложена на 207 страницах машинописного текста, содержит 37 рисунков, 29 таблиц, список литературы из 114 наименований.

**Достоверность научных результатов.** Достоверность полученных результатов подтверждается использованием комплекса современных средств и методик проведения исследований, проверкой полученных результатов с использованием различных методов, успешным промышленным внедрением результатов теоретических и экспериментальных исследований. Текст диссертации и автореферат проверены на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В первой главе** выполнен обзор и анализ современного уровня изученности техногенных отходов черной металлургии, разработок в области их обогащения с целью извлечения железа и направлений использования техногенных железоконцентратов и попутных продуктов переработки.

По результатам обзора сформулированы задачи исследования:

- изучить гранулометрический, химический и минеральный составы техногенных отходов различного происхождения, накопленных в аккумулирующем сборнике отходов металлургического предприятия – шламонакопителе ЗСМК (железосодержащие шламы газоочистных устройств, зола от сжигания углей, отходы углеобогащения, конвертерные шлаки), для определения целесообразности и способов получения на их основе техногенного сырья для промышленного использования;

- исследовать формы нахождения железа и кристаллохимическую структуру железосодержащих минералов в отходах металлургического комплекса различного происхождения для оценки перспектив и способов их извлечения;

- исследовать фазовые превращения железа в процессах термической переработки отходов;

- экспериментально исследовать способы обогащения отходов с целью получения техногенного железосодержащего концентрата для черной металлургии;

- разработать технологические схемы переработки накопленных в шламонакопителе ЗСМК отходов с получением техногенного сырья и способы его использования в черной металлургии и других отраслях промышленности.

**Во второй главе** дана характеристика шламонакопителя ЗСМК как формирующегося техногенного месторождения сырьевых материалов, имеющих ценность, как для черной металлургии, так и для других отраслей.

Особенностью шламонакопителя является совместное складирование на протяжении почти 50 лет отходов различного происхождения, существенно различающихся по химическому и гранулометрическому составу, что осложняет их переработку (рис. 1). Наиболее количественным видом складироваемых отходов являются отходы переработки угля (94% масс.), в том числе отходы углеобогащения (77%) и зола от сжигания углей (17%). Железосодержащие отходы, представленные, главным образом доменными и конвертерными шламами, составляют 5%. Всего с начала эксплуатации в шламонакопитель поступило свыше 97 млн.т мелкодисперсных отходов, а в ограждающую дамбу уложено более 30 млн. т. конвертерного шлака.

Показано, что переработка накопленных в шламонакопителе отходов технически возможна не только после его закрытия, которое планировалось в 2013г., но и в настоящее время благодаря использованию с 2001г. технологии кольцевого намыва пляжей с формированием пригодных для разработки обезвоженных участков по периметру шламонакопителя.



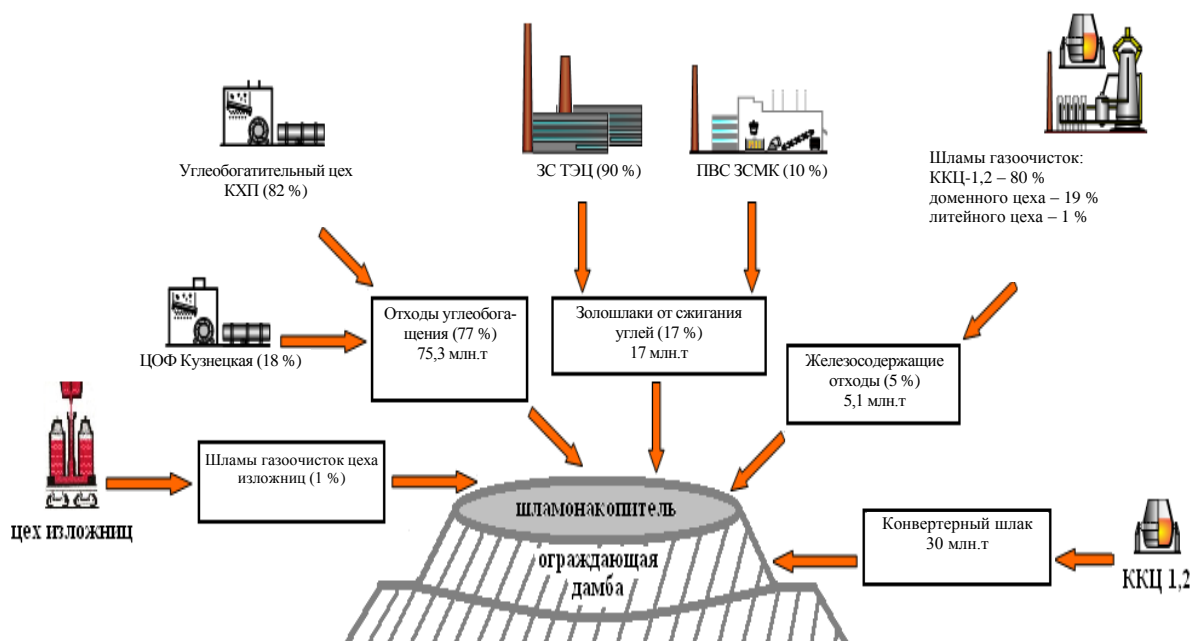


Рисунок 1 – Схема поступления отходов в шламонакопитель ЗСМК

Предложена технологическая схема разработки шламонакопителя (рис. 2), предусматривающая выемку отходов с территории намытых пляжей в районе пикетов 10-12 (железосодержащие шламы), 1-10 и 33-49 (отходы углеобогащения), 50-52 (зола от сжигания углей).

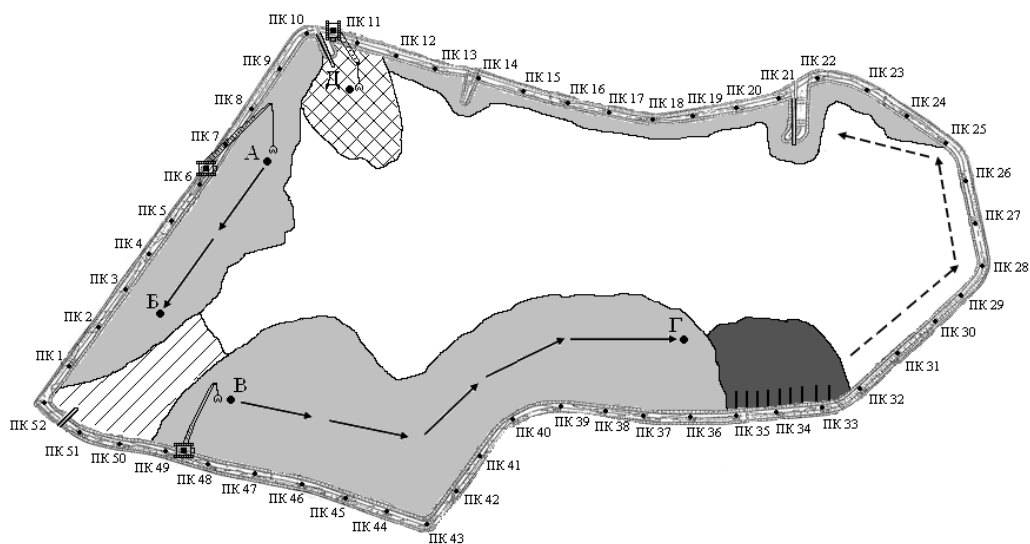


Рисунок 2 – Схема разработки шламонакопителя ЗСМК

**Третья глава** посвящена исследованиям гранулометрического, химического и минерального состава размещаемых в шламонакопителе отходов, кристаллохимической структуры и фазовых превращений содержащихся в них же-

лезосодержащих минералов и разработке способов получения техногенного железорудного концентрата для черной металлургии. Для исследований были отобраны пробы с территории намывных пляжей в районе выпусков отходов углеобогащения (пикет ПК34), золы от сжигания углей (ПК52) и железосодержащих шламов (ПК11).

При проведении исследований использовались стандартные методы химического анализа, рентгеновской флуоресцентной спектрометрии, рентгенофазового анализа, мессбауэровской спектроскопии, синхронного термического анализа, оптической микроскопии. Исследования процессов магнитной сепарации отходов выполнены на электромагнитном валковом анализаторе 138Т-СЭМ для сухого обогащения и трубчатом электромагнитном анализаторе для мокрого магнитного анализа производства ОАО «НПК «Механобор-Техника».

В результате химического анализа установлено, что все исследуемые отходы представляют интерес с точки зрения извлечения железа (табл. 1).

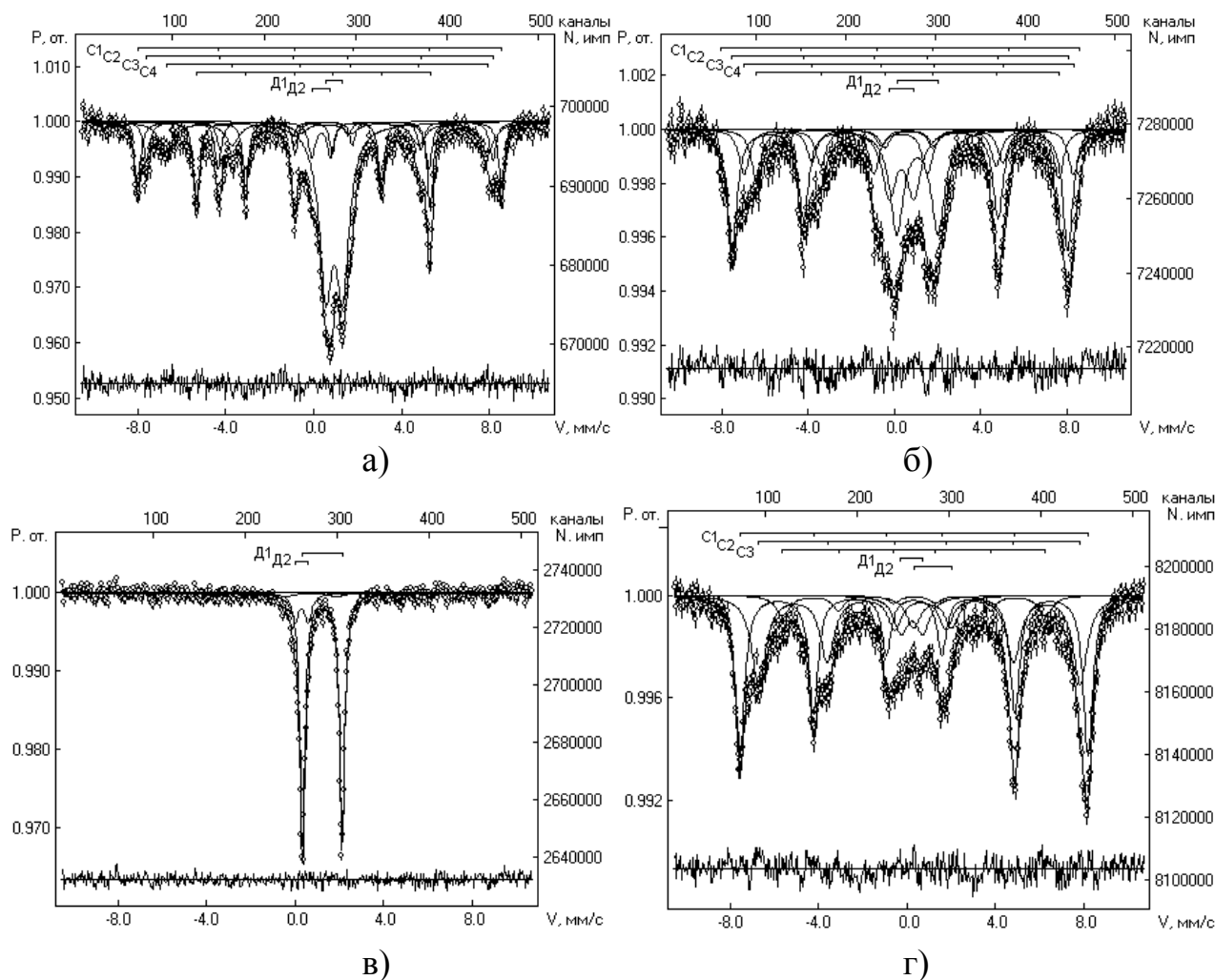
Таблица 1 – Химический состав отходов шламонакопителя ЗСМК

Наименование пробы	Содержание, % сухой массы													
	Fe <sub>общ.</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Zn	Pb	ППП
ПК34 (отходы углеобогащения)	14,0	9,74	3,65	42,59	0,70	0,99	0,16	0,35	0,52	1,91	0,82	0,024	0,003	13,4
ПК52 (зола от сжигания углей)	17,5	14,32	6,79	44,39	0,30	0,86	0,32	0,12	0,65	1,72	0,92	0,020	0,003	1,19
ПК11 (железо-шламы)	57,0	3,65	7,86	7,39	0,73	1,97	0,16	0,19	0,39	0,10	0,77	0,34	0,016	1,76

Показано, что отходы от обогащения и сжигания углей по содержанию железа и нормируемых вредных примесей (мышьяк, фосфор, цинк, медь, свинец) удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 52939-2008 «Руды железные товарные необогащенные. Общие технические условия» и могут быть отнесены к техногенному железорудному сырью, а железосодержащие шламы по содержанию железа близки к железорудным концентратам, но характеризуются повышенным содержанием цинка.

Методами рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии получены данные о фазовом составе отходов и входящих в их состав железосодержащих минералов.

держащих минералов, установлено распределение валентных форм железа между минералами и их магнитное состояние (рис. 3,4).



а - железосодержащий шлам (проба ПК11); б – зола от сжигания угля (проба ПК52); в – отходы углеобогащения (проба ПК34, исх); г – отходы углеобогащения после обжига (ПК34, прокал)

Рисунок 3 - Мёссбауэровские спектры отходов

Установлено, что в отходах углеобогащения железо содержится преимущественно в составе слабомагнитного сидерита  $\text{FeCO}_3$  (87,5-93,5%отн.), а также пирита  $\text{FeS}_2$  (6,5-12,5%отн.). В золе от сжигания углей преобладает рентгено-аморфное вещество (вероятно, остеклованные силикаты), а основным железосодержащим минералом является сильномагнитный  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  магнетит, в составе которого содержится 65,7%отн. ионов железа. Выявлено, что основная доля ионов железа в золе представлена трехвалентной формой (57,4%отн.), которая

входит в состав магнетита тетраэдрической позиции (36,8%отн.), парамагнитных тонкодисперсных оксидов железа (13,0%отн.) и в незначительном количестве содержится в составе слабомагнитного гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0,7%отн.); 20,7%отн. ионов железа представлено двухвалентной формой в составе сидерита  $\text{FeCO}_3$ ; 28,9%отн. ионов железа входит в состав магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  октаэдрической позиции. В железосламах 18,5%отн. ионов железа содержится в металлической форме  $\alpha\text{-Fe}$  (сильномагнитное); 36,9%отн. железа содержится в двухвалентной форме в составе слабомагнитного вюстита  $\text{FeO}$ ; 28,3%отн. железа представлено трехвалентной формой, в т.ч. в составе ионов магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  тетраэдрической позиции (9,3%отн.), гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (14,8%отн.) и тонкодисперсного суперпарамагнитного оксида (4,2%отн.); 16,3%отн. ионов железа входит в состав магнетита октаэдрической позиции.

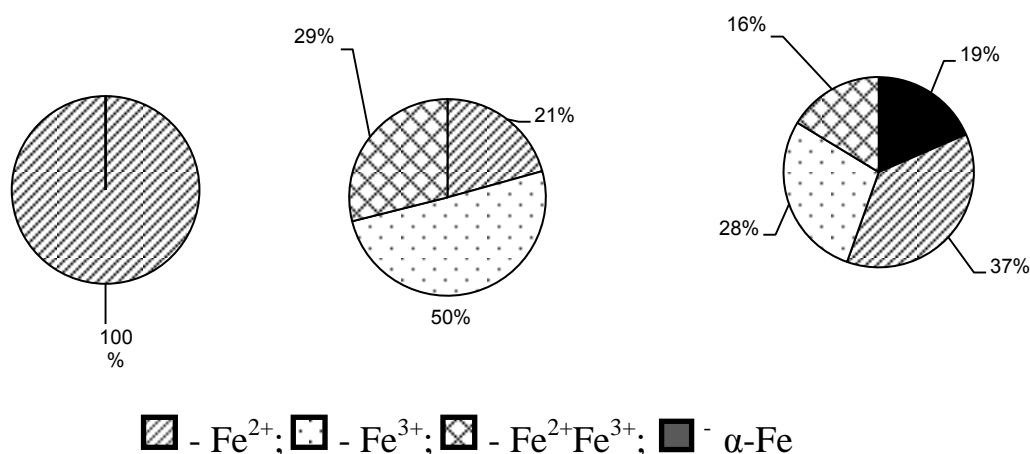


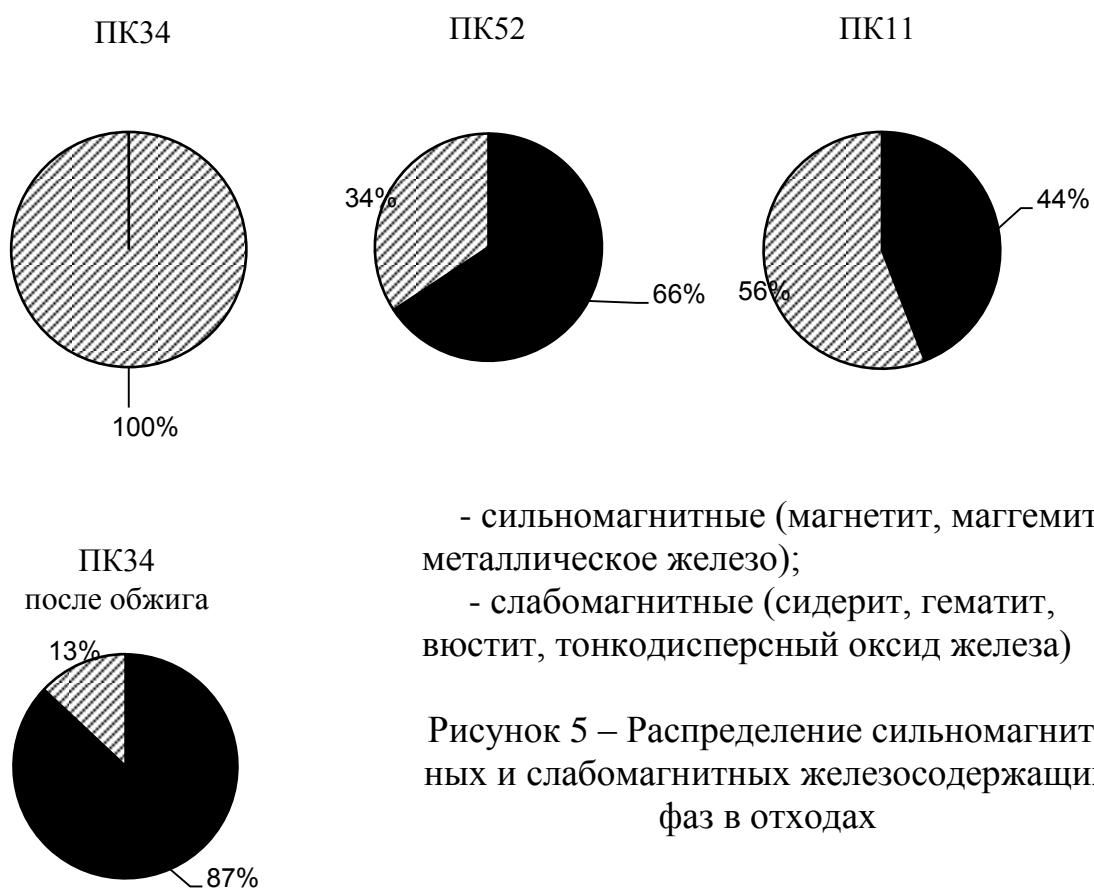
Рисунок 4 – Распределение ионов железа в железосодержащих фазах отходов (% отн.)

Показано, что техногенные отходы в районе размещения железосодержащих шламов (ПК10-12) представляют собой богатое железорудное сырье с суммарным содержанием железосодержащих минералов 72-92%, в котором суммарное содержание сильномагнитных форм железа (магнетит, металлическое железо) составляет 37-49%. Техногенные отходы в районе выпусков золы от сжигания углей (ПК50-52) могут быть классифицированы как техногенное магнетитовое

сырье с суммарным содержанием железосодержащих минералов 20-23%. Техногенные отходы обогащения углей (ПК1-10 и 33-49) могут быть отнесены к техногенному сидеритовому сырью с содержанием железосодержащих фаз 27-32%.

На рис. 5 представлены диаграммы расчетного фазового состава железосодержащих компонентов исследованных проб отходов с выделением сильномагнитных (магнетит, маггемит,  $\alpha$ -Fe) и слабомагнитных (сидерит, гематит, вюстит, тонкодисперсный оксид железа) фаз.

На основании полученных результатов сделан вывод о целесообразности применения методов магнитной сепарации для переработки отходов от сжигания углей и железшламов с целью получения техногенного железоконцентрата для черной металлургии.



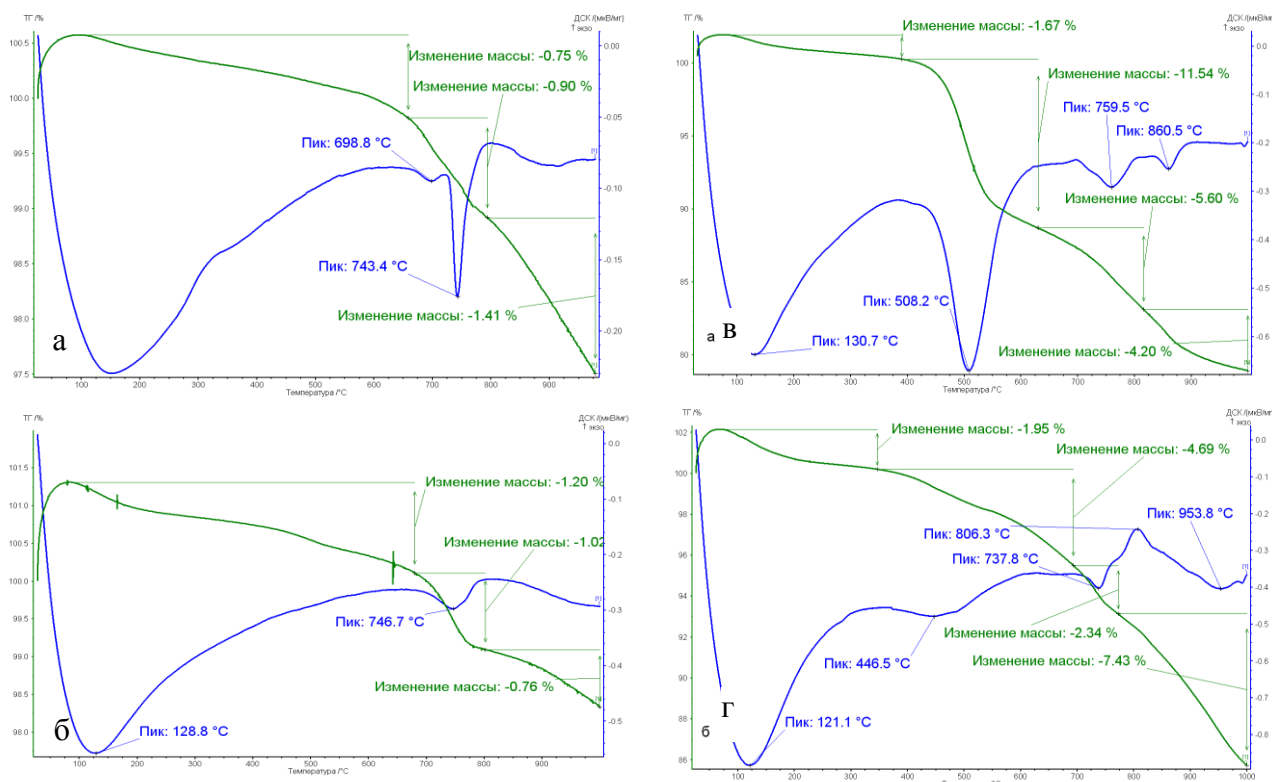
Методом синхронного термического анализа (СТА) выявлено, а методами мессбауэровской спектроскопии, рентгенофазового анализа и оптической микроскопии подтверждено протекание в ходе термической обработки отходов углеобогащения в нейтральной или слабоокислительной атмосфере в области температур 400-600<sup>0</sup>С процесса магнетизирующего обжига железосодержащих минералов (сидерит, пирит) с образованием двух сильномагнитных фаз – маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . В результате обжига был получен продукт, в котором 87% железосодержащих фаз являлись сильномагнитными. В результате обжига основная часть железа перешла из двухвалентного в трехвалентное состояние, часть ионов железа представлено ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  октаэдрической позиции, которые связаны электронным обменом.

Методом СТА выявлено протекание в ходе термической обработки всех видов исследованных отходов в нейтральной среде процессов восстановления железа за счет наличия углеродистых восстановителей (рис. 6):

1) Железошламы (ПК11): пик при 698,8<sup>0</sup>С - восстановление железа гематита с образованием магнетита; пик с максимумом при 743,4<sup>0</sup>С - восстановление железа магнетита и образование вюстита; пик в области температур 830 – 925<sup>0</sup>С - частичное восстановление железа до металлического состояния.

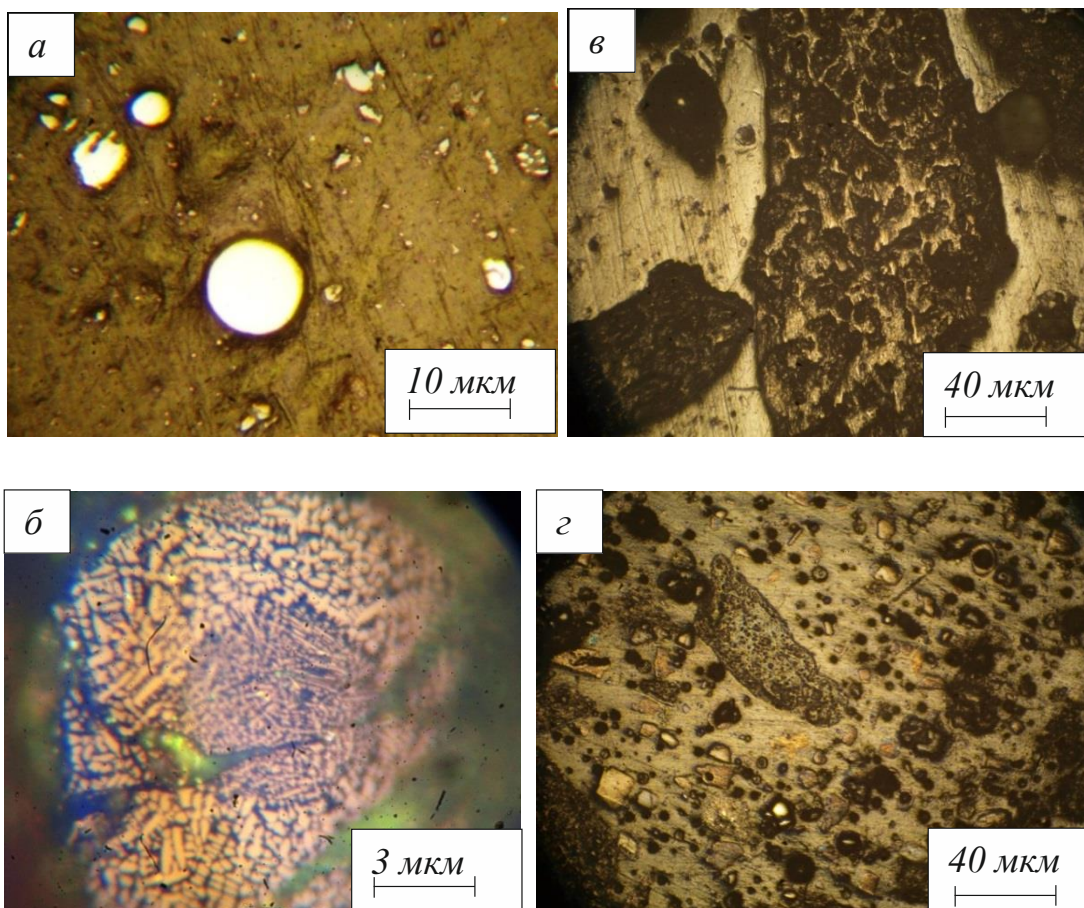
2) Зола от сжигания угля (ПК52): пик с максимумом при 746,7<sup>0</sup>С - частичное восстановление железа магнетита и формирование вюстита.

3) Отходы углеобогащения (ПК34): пик с максимумом при 508<sup>0</sup>С - разложение сидерита и удаление образующегося  $\text{CO}_2$ . В процессе нагрева обожженной пробы наблюдается экзотермический пик при 806,3<sup>0</sup>С, связанный с выделением тепла при окислении углистых частиц, а в диапазоне 850 – 975<sup>0</sup>С зафиксирован эндотермический эффект вследствие восстановления железа до  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\gamma\text{-Fe}$ .



а – ПК11; б – ПК52; в – ПК34 исходная; г – ПК34 после обжига  
Рисунок 6 - Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ)

Петрографические исследования проб отходов на поляризационном оптическом микроскопе проходящего света ЛабоПол – 2 выявили особенности форм нахождения в них железосодержащих минералов (рис. 7). Установлено, что железосодержащие минералы находятся в железошлаках газоочистки металлургических производств (ПК11) - в виде отдельных частиц (корольки, куски, обломки) (рис. 7а), в отходах от сжигания углей (ПК52) внутри сферолитов из силикатного стекла (рис. 7б), в отходах углеобогащения (ПК34) – в виде сферосидеритов в сростках с углистыми частицами (рис. 7в). Выявлено, что в ходе магнетизирующего обжига отходов углеобогащения (ПК34) происходит коксование углистых частиц (аргиллиты и алевролиты) и разложение сидерита с образование магнетита (рис. 7г).



а – ПК11 400<sup>х</sup>; б – ПК52 1200<sup>х</sup> (в иммерсии); в - ПК34исх 100<sup>х</sup>; г – ПК34 после обжига 100<sup>х</sup>

Рисунок 7 – Микроструктура отходов

В результате проведенных исследований на лабораторном электромагнитном валковом анализаторе 138Т-СЭМ установлено, что методом сухого магнитного обогащения разделяются все исследованные пробы. При этом, наименьший выход концентрата (магнитная фракция) получен при обогащении отходов углеобогащения (ПК34) – от 28 до 46%, а наибольший – для железосламов (ПК11) – от 76 до 95%, для отходов от сжигания угля (ПК52) выход концентрата составил от 56 до 90%. Получены данные о распределении железа в продуктах обогащения, выявлены оптимальные технологические параметры процесса обогащения.

С применением метода математического планирования по схеме полного факторного эксперимента получено адекватное уравнение зависимости выхода концентрата при сухом магнитном обогащении отходов углеобогащения ( $y$ ) от



медианного диаметра частиц ( $x_1$ ) и технологических параметров – напряженность магнитного поля (сила тока  $x_2$ ) и величина рабочего зазора между лотком питателя и магнитного вала ( $x_3$ ):  $y=40,38+3,88x_2+1,38x_1x_2+1,63x_1x_3$ . В связи с высоким значением свободного члена в уравнении регрессии сделан вывод о значительном влиянии на выход концентрата сложности минерального состава отходов углеобогащения, включая сростки магнитных и немагнитных компонентов.

В результате математической обработки экспериментальных данных методом аппроксимирующего многочлена получены уравнения 3-го порядка, описывающие функциональные зависимости выхода концентрата от силы тока при магнитном обогащении всех видов исследованных отходов, которые позволяют с высокой степенью точности рассчитать прогнозные значения выхода концентрата в зависимости силы тока (напряженности магнитного поля) и выявить оптимальные значения рабочих параметров технологического процесса.

Результаты проведенных исследований проб с использованием трубчатого электромагнитного анализатора интерпретированы как данные о содержании сильномагнитных компонентов в пробах и эффективности их извлечения методом мокрой магнитной сепарации.

Установлено, что содержание сильномагнитных фракций в отходах углеобогащения (ПК34) очень незначительно – менее 1% и при увеличении силы тока в 2,5 раза возрастает всего лишь в 1,1-1,3 раза, что подтвердило вывод о необходимости магнетизирующего обжига для усиления магнитных свойств железосодержащих минералов. В то же время, при обогащении отходов от сжигания угля (ПК52) при увеличении силы тока с 2 до 5А выход магнитной фракции возрастает в 4-10 раз и составляет для мелкой фракции более 37%. Ожидается высокий выход магнитной фракции получен и для железошламов (ПК11) – почти 74% при оптимальном режиме, возрастая в 5-10 раз при увеличении силы тока. Полученные данные о распределении железа в продуктах мокрого магнитного обогащения свидетельствуют о возможности получения методом

мокрой магнитной сепарации концентратов с содержанием  $Fe_{\text{общ}}$  более 50% из отходов углеобогащения (ПК34), более 40% - из отходов сжигания углей (ПК52) и свыше 60% из железшламов.

На основании обобщенных данных по результатам магнитного обогащения сухим и мокрым методами (табл. 2) сделаны выводы о целесообразности применения метода мокрой магнитной сепарации для обогащения всех видов отходов после их предварительного измельчения, что позволит разрушить сrostки магнитных и немагнитных компонентов.

Таблица 2 – Сравнительные показатели процесса магнитного обогащения проб шламонакопителя сухим (числитель) и мокрым (знаменатель) методом

Наименование пробы	Крупность частиц, мм	Содержание $Fe_{\text{общ}}$			Выход к-та, %	Степень извлечения $Fe$ , %	Степень обогащения	Степень сокращения
		исх	к-т	хвосты				
ПК34	1-3/0-1	14,6/13,46	30,3/52,14	6,42/14,7	46,4/0,92	90,8/3,6	1,95/3,87	2,15/108,7
ПК52	0-1	19,91	21,4/40,6	4,65/5,79	90,6/37,24	97,4/75,9	1,07/2,04	1,10/2,69
ПК11	0-1	57,09	60,2/62,4	47,13/40,1	93,9/73,98	99,0/80,9	1,05/1,09	1,06/1,39

Отходы углеобогащения целесообразно направлять на мокрое магнитное обогащение после предварительного магнетизирующего обжига продукта сухого магнитного обогащения.

**В четвертой главе** изложены результаты исследований направляемого на шламонакопитель конвертерного шлака и методов его переработки.

С целью оценки металлургической ценности конвертерного шлака выполнен комплекс исследований, включающий отбор и анализ представительных проб шлака со шлаковых полей и разовых проб шлака разливок кислородно-конвертерных цехов ККЦ-1 и ККЦ-2, лабораторные и промышленные эксперименты по извлечению из них металлопродукта магнитным методом. Выявлена значительная неравномерность распределения отдельных минеральных соединений, в частности оксидов железа, по классам крупности шлака (рис. 8).

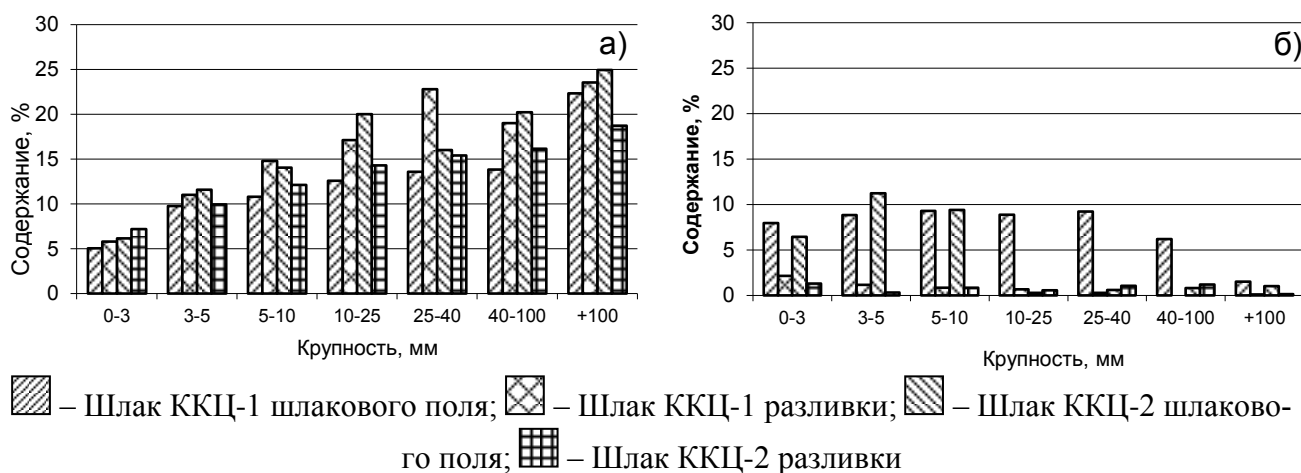


Рисунок 8 – Распределение оксидов железа по фракциям конвертерного шлака:

а) FeO, б) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

В результате выполненного корреляционного анализа установлена прямая зависимость между содержанием Fe<sub>окс</sub> и FeO и крупностью части и обратная зависимость для содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, получены уравнения регрессии для аппроксимирующей функции. Экспериментально установлено, что при измельчении шлака выход магнитного продукта возрастает, однако магнитный продукт, извлеченный из мелких фракций, характеризуется высокой зашлакованностью, достигающей для фракции 0-3 мм более 80%. Сделан вывод о том, что для обеспечения минимальной зашлакованности магнитного продукта при организации переработки конвертерного шлака целесообразна его предварительная сортировка и магнитное извлечение металлопродукта из полученных фракций. Выявлены противоположные тенденции распределения по крупности частиц шлака содержания Fe<sub>мет</sub> в шлаках с полей (возрастание с увеличением крупности) и шлаках разливки (снижение).

Методом переплавки шлака в электродуговой печи уточнены данные о содержании в конвертерном шлаке общего, металлического и оксидного железа и его распределении по классам крупности (рис. 9). Установлено, что среднее содержание железа в шлаке ЗСМК после первичной переработки его на шлаковых полях, составляет 22,7%, из них 9,0% представлено металлическим железом, 13,7% - оксидным железом. Установлено, что 59% металлического железа

сосредоточено в крупной фракции (+40 мм), на долю фракций 0-10 и 10-40 мм приходится соответственно 21 и 20%.

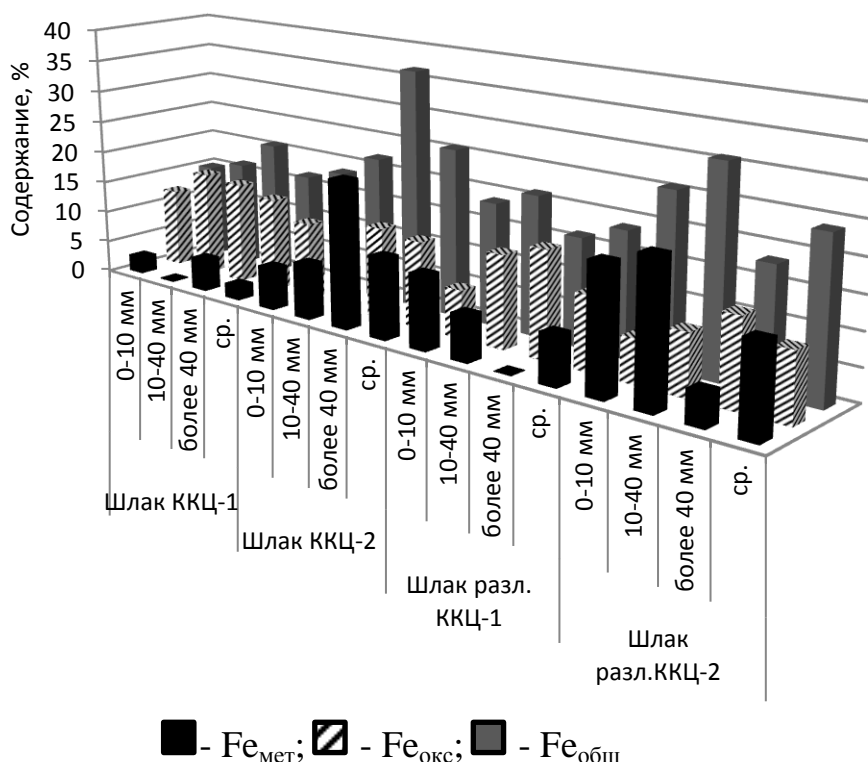


Рисунок 9 – Распределение железа и его форм в конвертерном шлаке по результатам переплавки в электродуговой печи

**В пятой главе** разработаны и обоснованы технологические схемы переработки техногенных отходов, засгладированных в теле и дамбе шламонакопителя ЗСМК. На основании полученных результатов выполнена оценка общих запасов железа на территории шламонакопителя, которые составляют свыше 19 млн.т. Более 12 млн. т железа накоплено в теле шламонакопителя, в том числе 7,5 млн. т в составе отходов углеобогащения, 2,4 млн.т – в составе золошлаковых отходов и 2,7 млн. т – в составе железшламов. В дамбу шламонакопителя с конвертерным шлаком уложено около 7 млн.т железа, в том числе более 4 млн.т металлического железа и более 2 млн.т оксидного в составе  $FeO$ .

Качественно-количественная схема переработки техногенных отходов, накопленных в теле шламонакопителя ЗСМК, представлена на рис. 10.

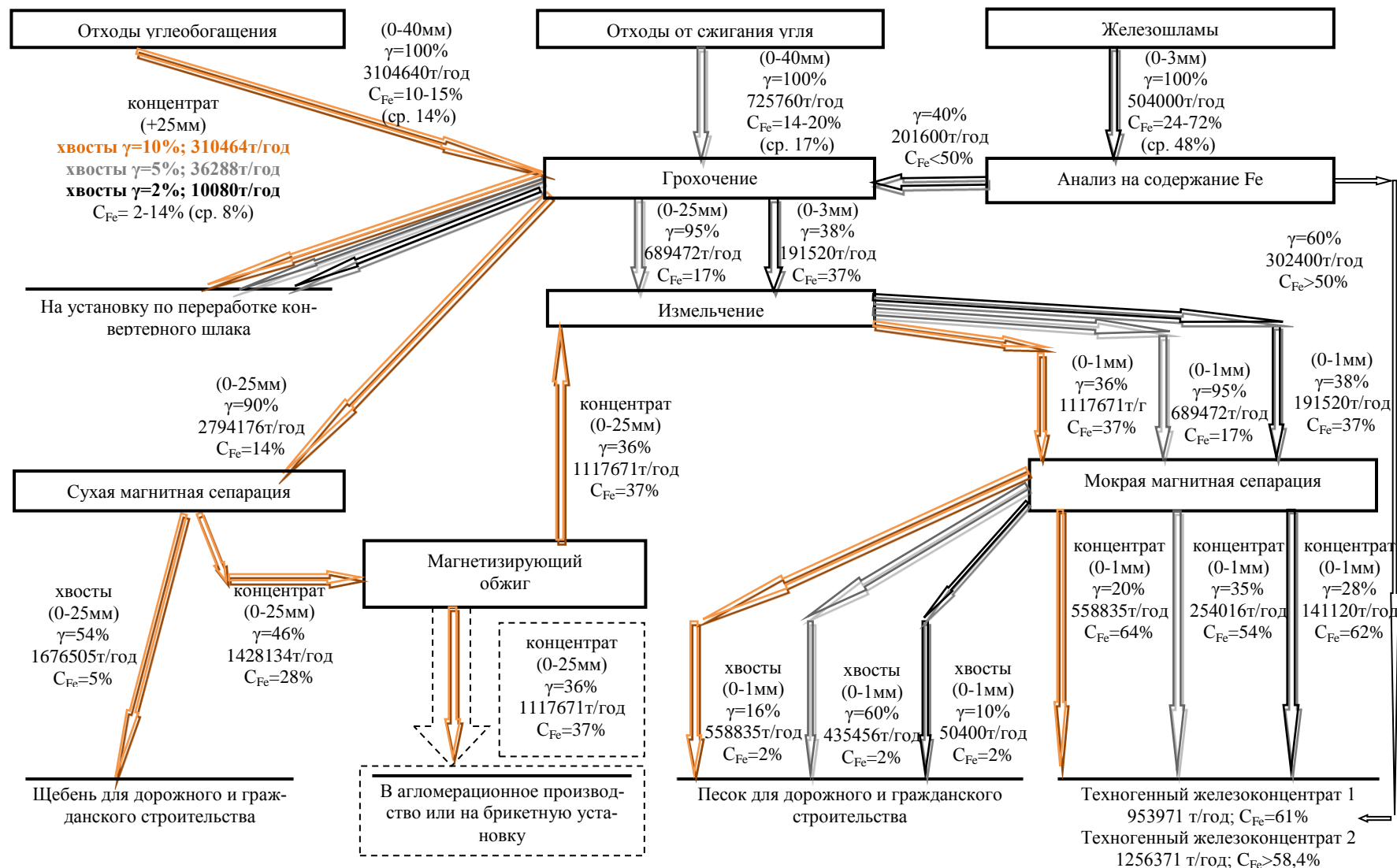


Рисунок 10 – Качественно-количественная схема процесса переработки техногенных отходов, накопленных в шламонакопителе ЗСМК

Реализация предложенной схемы позволит переработать шламонакопитель в течение 25 лет и получить свыше 30 млн.т техногенного железоконцентрата со средним содержанием железа 61%, а также около 70 млн.т щебня и песка для дорожного и гражданского строительства, который может быть использован также для технической рекультивации территории шламонакопителя по мере его разработки.

Предложена оптимальная технологическая схема переработки конвертерного шлака, укладываемого в дамбу шламонакопителя, реализация которой позволит получить металлопродукты крупностью 0-10 мм в количестве 96 тыс.т/год с содержанием Fe 56% для агломерационного производства, 10-40 мм – 56 тыс.т/год с содержанием Fe 80% для доменного производства, более 40 мм – 80 тыс.т/год с содержанием Fe 88% и 24 тыс.т/год скрапа крупностью более 300 мм с содержанием Fe 90% для возвращения в конвертерное производство. Одновременно может быть произведен шлаковый щебень: крупностью 0-10 мм в количестве 216 тыс.т/год, 10-40 мм – 184 тыс.т/год, более 40 мм – 144 тыс.т/год.

Выполнены исследования возможности получения строительного кирпича из шихты, содержащей отходы обогащения угля и железосодержащие шламы. Экспериментальными исследованиями установлено, что агрегация (грануляция) тонкодисперсных пресс-порошков из техногенных отходов и природного сырья позволяет получать на их основе керамический кирпич, соответствующий марке 125-150.

В результате выполненного расчета агломерационной шихты в условиях ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» показано, что при замене используемых железорудных концентратов (Абагурский и Михайловский) техногенным может быть получен агломерат с содержанием  $Fe_{общ}$  53,08% при снижении затрат на 997,23 руб./т агломерата.

Экономический эффект от замены железорудного концентрата полученным в результате переработки шламонакопителя техногенным железоконцентратом в условиях ЗСМК составит 742 млн.руб. Ожидаемый экономический эффект от использования металлопродуктов переработки конвертерного шлака в условиях ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» составит 155,9 млн.руб. в год, в т.ч. 59,7 млн.руб. – в агломерационном производстве, 50,8 млн.руб. – в доменном и 45,4 млн.руб. – в конвертерном. Реализация предложенных в диссертации технических решений позволит ликви-

ровать ранее накопленные в шламонакопителе отходы и не допустить к размещению часть конвертерного шлака в виде извлеченного из него металлоконцентрата. Суммарный предотвращенный экологический ущерб составит 6,8 млрд.руб.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. В работе показано, что шламонакопитель ЗСМК является техногенным месторождением, на территории которого накоплено 97,5 млн. т отходов, направляемых гидространспортом (отходы углеобогащения и сжигания угля, железосодержащие шламы газоочистки), в дамбу шламонакопителя уложено свыше 30 млн.т конвертерного шлака. Общие запасы железа в составе накопленных отходов оценены в 18 млн.т, что характеризует шламонакопитель как техногенное месторождение, представляющее интерес, прежде всего, для черной металлургии.
2. Показано, что техногенные отходы от обогащения и сжигания угля по содержанию всех нормируемых компонентов удовлетворяют требованиям к железорудному сырью, а железосодержащие шламы газоочисток по содержанию железа близки к железорудным концентратам.
3. Выявлены существенные различия в фазовом составе и формах железа в техногенных отходах металлургического комплекса, имеющих различное происхождение. Идентифицировано и количественно определено распределение ионов железа в железосодержащих фазах: в золе от сжигания угля железо содержится преимущественно в составе магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (66%отн), в отходах углеобогащения – в составе сидерита  $\text{FeCO}_3$  (87-92%отн), в железошламах ионы железа распределены между магнетитом  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (25,6%отн), вюститом  $\text{FeO}$  (36,9%отн),  $\alpha\text{-Fe}$  (18,5%отн), гематитом  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (14,8%отн.) и тонкодисперсным трехвалентным оксидом (4,2%отн).
4. Установлено, что в золе от сжигания угля железосодержащие минералы находятся внутри сферолитов из силикатного стекла, в отходах углеобогащения - в срастании с углистыми частицами (аргиллитами и алевролитами), а в железошламах газоочистки металлургических производств - преимущественно в виде отдельных частиц (корольки, куски, обломки).

5. Установлено, что в ходе термической обработки отходов углеобогащения в нейтральной или слабоокислительной среде происходит магнетизирующий обжиг железосодержащих минералов (сидерит, пирит) с образованием двух сильномагнитных фаз – маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
6. Экспериментально показана целесообразность применения методов магнитной сепарации для получения техногенного железоконцентрата из техногенных отходов металлургического комплекса различного происхождения, определены оптимальные режимы и показатели эффективности обогащения.
7. С использованием методов обработки экспериментальных данных и математического планирования эксперимента получены функциональные зависимости, позволяющие рассчитать прогнозные значения выхода концентрата в зависимости от силы тока (напряженности магнитного поля) для различных видов заскладированных в шламонакопителе отходов и оптимизировать режимные параметры процесса магнитного обогащения отходов.
8. Оценены потери железа с конвертерным отвальным шлаком после первичной обработки на шлаковых полях, составляющие в среднем 22,7%, в том числе 9,0% в виде металлического железа и 13,7% - в составе оксидов. Выявлены особенности форм нахождения железа в конвертерных шлаках в зависимости от их происхождения и крупности частиц, позволяющие делать прогнозные расчеты качества получаемых при переработке продуктов. Установлена необходимость сортировки шлака перед выборкой из него магнитного продукта для обеспечения минимальной зашлакованности данного продукта.
9. Разработаны и рекомендованы к внедрению технологические схемы переработки накопленных в шламонакопителе ЗСМК отходов, реализация которых позволит получить свыше 30 млн.т техногенного железоконцентрата из тела шламонакопителя со средним содержанием  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  61% и более 6 млн.т металлоконцентрата из укладываемых в дамбу конвертерных шлаков с содержанием  $\text{Fe}_{\text{общ}}$  от 56 до 90%. Получаемый техногенный железоконцентрат может быть реализован на различные металлургические заводы как товарный продукт.



10. Выявлено протекание процессов восстановления и частичной металлизации железа в ходе термической обработки входящих в техногенный железоконцентрат отходов за счет содержащихся в них углеродистых восстановителей, что обеспечит получение частично металлизированного вюститного агломерата для доменного процесса.
11. Разработаны, испытаны и рекомендованы к внедрению составы шихт и режимные параметры процесса получения строительного кирпича из шихты, содержащей отходы обогащения угля и железошламы.

### **Список работ, в которых опубликованы основные положения диссертации**

*В изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России*

1. Исследование способов обогащения отходов шламонакопителя ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат» / Е.П. Волынкина, В.Н. Зоря // Известия вузов. Черная металлургия. – 2012.- № 4. – с. 60-64.
2. Оценка металлургической ценности конвертерного шлака / Е.П. Волынкина, В.Н. Зоря, Е.В. Протопопов // Известия вузов. Черная металлургия. – 2013.- № 10. – с. 60-64.
3. Исследование минерального состава и кристаллической структуры железосодержащих компонентов в техногенных отходах металлургического комплекса / В.Н. Зоря, В.В. Коровушкин, А.А. Пермяков, Е.П. Волынкина // Известия вузов. Черная металлургия. – 2015.- № 5. – принято к публикации.
4. Особенности грануляции техногенного и природного сырья для получения стеновой керамики / А.Ю. Столбоушкин, А.И. Иванов, В.Н. Зоря, Г.И. Стороженко, С.В. Дружинин // Строительные материалы. – 2012. - № 5. – с. 85-89.
5. Влияние добавки ванадиевого шлака на процессы структурообразования стеновой керамики из техногенного сырья / А.Ю. Столбоушкин, Г.И. Бердов, В.Н. Зоря, О.А. Столбоушкина, А.А. Пермяков // Строительные материалы. – 2014. - № 3. – с. 1-6.
6. Особенности поровой структуры стеновых керамических материалов на основе углеотходов / А.Ю. Столбоушкин, А.И. Иванов, С.В. Дружинин, В.Н. Зоря, В.И. Злобин // Строительные материалы. – 2014. - № 4. – с. 46-51.

### *Монография*

7. Металлургические технологии переработки техногенных месторождений, промышленных и бытовых отходов: монография / С.Н. Кузнецов, Е.П. Волынкина, Е.В. Протопопов, В.Н. Зоря. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2015. – 294 с.

### *Публикации в зарубежных изданиях*

8. SEM investigation of the structure of ceramic matrix composite produced from iron-ore waste / A.U. Stolboushkin, V.N. Zorya, O.A. Stolboushkina // Advanced Materials Research. Vol. 831 (2014), pp. 36-39. Trans Tech Publications, Switzerland.

### *Патенты*

9. Сырьевая смесь для изготовления стеновых керамических изделий / А.Ю. Столбоушкин, Г.И. Стороженко, Г.И. Бердов, А.И. Иванов, В.А. Сыромясов, В.Н. Зоря // Патент № 2 487 844 РФ, МПК C04B 33/132 (2006.01). - № 2012104942/03; заявл. 13.02.2012; опубл. 20.07.2013, Бюл. № 20.

### *Отраслевые издания и материалы конференций*

10. Разработка и использование автоматизированной программы математической обработки результатов эксперимента / А.Ю. Столбоушкин, В.Н. Зоря // Новые строительные технологии 2005: Сборник научных трудов, Новокузнецк: ГОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет», 2005. – с.200-209.
11. Развитие методологии экологического аудита шламов гидроотвала ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат» и его специфика / В.Н. Зоря, В.Н. Извеков, А.Ю. Федорчук, А.Ю. Столбоушкин // Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе: сб. докладов третьей международной научно-практической конференции, 20-22 октября 2010г. – Новокузнецк: СибГИУ, 2010. – С. 149-155.
12. Развитие методологии экологического аудита шламов гидроотвала ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат» и его специфика / В.Н. Зоря, В.Н. Извеков, А.Ю. Федорчук, А.Ю. Столбоушкин // Охрана окружающей среды и природопользование. – 2010. - № 4. – с. 62-65.
13. Гидроотвал ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат: анализ от-

- ходов и источников их образования / Ю.М. Федорчук, В.Н. Извеков, Т.С. Цыганкова, В.Н. Зоря // Сотрудничество для решения проблемы отходов: сб. тезисов докладов 8-й Международной конференции, 23-24 февраля 2011г - Харьков, Украина, 2011. – с. 27-29.
14. Исследование обогащения отходов, накопленных в шламохранилище ОАО «ЗСМК», методом магнитной сепарации / В.Н. Зоря, А.Е. Аникин, Е.П. Волюнкина, А.Н. Федякина // Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия промышленных регионов России: сб. докладов третьей международной научно-практической конференции, 23-25 октября 2012г. – Новокузнецк: СибГИУ, 2012. – С. 190-198.
15. Исследование способов разделения и обогащения отходов шламонакопителя ОАО «ЕвразЗСМК» гравитационным методом / В.Н. Зоря, Е.П. Волюнкина // Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия промышленных регионов России: сб. докладов третьей международной научно-практической конференции, 23-25 октября 2012г. – Новокузнецк: СибГИУ, 2012. – С. 168-175.
16. Исследование обогащения отходов шламонакопителя ЗСМК методом мокрой магнитной сепарации / А.В. Пазгалова, В.Н. Зоря, Е.П. Волюнкина // Международный молодежный экологический форум, 8-10 октября 2013.- Кемерово.- с. 333-336.
17. Исследование структуры керамического матричного композита из железорудных отходов методом растровой электронной микроскопии / А.Ю. Столбоушкин, В.Н. Зоря // Инновационные разработки и новые технологии в строительном материаловедении: сб. научных трудов Международной научно-практической конференции, 29-30 января 2014г. – Новосибирск, 2014. – с. 94-99.