

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук, доцента,
профессора кафедры металлургии и металловедения им. С.П. Угаровой,
заместителя директора по науке и инновациям СТИ НИТУ «МИСИС»

Кожухова Алексея Александровича

на диссертационную работу Сулеймен Бақыта

«Селективное восстановление железа в высокофосфористых оолитовых рудах с получением мягкого железа и фосфористого шлака», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Актуальность работы. В настоящее время достаточно остро стоит вопрос обеспечения металлургической отрасли железорудным сырьем в связи с быстрым развитием черной металлургии. В то же время запасы легко перерабатываемых руд истощаются, что требует проведения исследований и разработки технологий переработки бедных, комплексных и трудно перерабатываемых руд. Одним из примеров таких руд могут служить высокофосфористые железные руды, которые имеют колоссальные запасы и широко распространены в Казахстане, Китае и России. При этом следует отметить, что в настоящее время эти руды практически не используются, так как для этих руд характерно высокое содержание фосфора.

Современные технологии обогащения не позволяют осуществлять процесс удаления фосфора из этих руд, так как оксиды и фосфаты железа плотно связаны с пустой породой и трудно отделяются. Как следствие при переработке таких руд в доменном процессе почти весь фосфор переходит в расплавленный чугун, что требует осуществления процессов дефосфорации в сталеплавильных процессах. Это в свою очередь ведет к увеличению объема шлака и потере энергии. При дефосфорации методами гидрометаллургии или пирометаллургии с добавлением различных реагентов увеличиваются стоимость рудоподготовки.

Все это говорит о необходимости проведения комплексных исследований по поиску и разработке новых технологий обеспечивающих переработку высокофосфористых железных руд. В связи с этим **актуальность** представленной диссертационной работы не вызывает сомнений.

Научная новизна диссертационного исследования заключается в том, что:

1. Исследован состав и физико-химические характеристики железной руды Аятского месторождения. Установлено, что данные руды имеют оолитовую структуру, железо в исходной руде содержится в виде гётита и магнетита, фосфор находится в виде гидрофосфата железа, кальция, а также фосфата алюминия.

2. Методами термодинамического моделирования установлены закономерности изменения степени восстановления фосфора из оксидов комплексной руды от количества углерода и состава образующейся газовой фазы.

3. Экспериментально подтверждена принципиальная возможность селективного восстановления железа высокофосфористой оолитовой руды в слабо восстановительной атмосфере монооксидом углерода при температуре порядка 1000°C или водородом при 900°C, сохраняя фосфор в оксидной фазе. Использование в качестве восстановителя при этих же условиях твердого углерода приводит к переходу фосфора в металлическую часть.

4. Выявлены условия жидкофазного разделения офлюсованных высокофосфористых железных руд после твердофазного восстановления железа монооксидом углерода или водородом при температуре 1550...1600°C. Полученные результаты позволяют рекомендовать технологическую схему получения мягкого железа и фосфористого шлака из высокофосфористого железорудного сырья.

Практическая значимость работы заключается в применении новых технологических решений по переработке высокофосфористых железных руд позволяющих осуществлять селективное восстановление железа из оолитовой руды газообразными восстановителями.

1. Экспериментально показана принципиальная возможность селективного твердофазного восстановления железа в высокофосфористой оолитовой руде газообразными восстановителями – монооксидом углерода или водородом при относительно низких значениях температуры (900...1000°C) и при сохранении фосфора в оксидной фазе.

2. Установлена возможность жидкофазного разделения продуктов металлизации с получением металлического железа и фосфорсодержащего шлака благодаря предварительному окислительному обжигу руды с добавками оксида кальция.

3. Предложена технологическая схема и набор технологического оборудования, включающие шахтную печь для селективного восстановления офлюсованной и окомкованной фосфористой железной руды и печь постоянного тока для жидкофазного разделения продуктов металлизации.

4. Предлагаемый способ позволяет расширить сырьевую базу для получения железа из трудно перерабатываемого традиционными способами фосфористого железорудного сырья.

Новизна технических решений, имеющих практическое значение, подтверждена патентом на изобретение.

Достоверность теоретических положений диссертации подтверждается использованием надежных справочных данных и современного программного обеспечения, а сделанные на основе этих расчетов выводы и рекомендации позволили получить согласованные экспериментальные результаты.

Достоверность экспериментальных результатов обусловлена применением современного оборудования при проведении высокотемпературных экспериментов; применением широко распространенных, разнообразных и апробированных методов исследования; высоким качеством и точностью исследовательского оборудования, применяемого при анализе экспериментальных результатов; сопоставлением полученных результатов с данными других исследований.

Анализ содержания диссертации, её завершенности

Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы. Материал работы изложен на 110 страницах машинописного текста, содержит 40 рисунков и 45 таблиц, список литературы включает 136 наименований.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, научная новизна, практическая значимость и достоверность результатов исследования, а также положения, выносимые на защиту.

В главе 1 приведен литературный анализ обширного объема исследований в области дефосфорации оолитовых железных руд. Отмечается, что несмотря на огромные ресурсы оолитовых руд, вследствие сложного минерального состава и сложного взаимодействия между фосфорсодержащим минералом и оксидами железа их трудно эффективно использовать, и поэтому они до сих пор мало используются. Одной из причин неиспользования оолитовых железных руд в доменном процессе связано с тем, что почти весь фосфор, содержащийся в железной руде, полностью переходит в чугуны, что является большой проблемой для сталеплавильного производства. Из литературных данных следует, что большинство исследователей сосредоточили свое внимание на процессе дефосфоризации уникальной железной руды, и было предложено множество методов, таких как флотация, обжиг прямого восстановления–магнитная сепарация или флотация, кислотное выщелачивание, восстановление на основе газа–разделение расплава. Однако трудно получить железо или концентрат железа с фосфором до 0,2 мас. %. Отмечается, что в процессе флотации и восстановления–плавления, кислотного выщелачивания, биовыщелачивания и прямого восстановительного обжига–магнитной сепарации можно обеспечить хорошую степень дефосфоризации и степень извлечения железа. Однако в настоящее время данные методы не могут эффективно использоваться. Процесс кислотного выщелачивания требует большого количества кислоты, что приводит к высоким производственным затратам и экологическим проблемам. Процесс биовыщелачивания требует очень длительного времени, чтобы получить требуемую степень дефосфоризации. Процесс прямого

восстановительного обжига и дальнейшей магнитной сепарации требует большого количества дефосфорирующего агента, что может значительно увеличить стоимость производства. На основании проеденного литературного обзора констатируется, что в настоящее время предложенные способы по дефосфорации и переработке высокофосфористых железных руд пока не находят практического применения, в связи с этим для решения проблемы требуется новый подход с учётом современных требований к экологии и мировых тенденций. Использование газов, в частности монооксида углерода и водорода, в качестве восстановителя железа является мировым трендом и могут решить ряд проблем для получения мягкого железа и фосфористого шлака из высокофосфористых железных руд. Сформулированы цель и задачи исследования.

В главе 2 представлены результаты комплексных исследований исходной руды Аятского месторождения и влияния обжига в атмосфере воздуха на процесс преобразования её структурных составляющих. Полученные в ходе микрорентгеноспектрального анализа и карты распределения элементов исходной руды данные свидетельствуют, что руда имеет оолитовую структуру, оолиты образованы преимущественно оксидами железа, присутствуют фазы пустой породы, состоящие в основном из оксидов кремния, кроме того, встречаются и комплексные оксидные фазы, где присутствуют несколько элементов (Fe, Si, Al). Рентгенофазовый анализ показал, что основным рудным минералом является гётит, который при обжиге диссоциирует с образованием гематита, ведущим нерудным минералом является кварц. Фосфор в руде находится в виде гидрофосфатов железа и кальция, а также фосфата алюминия. Результаты исследования химического состава исходной руды методами мокрой химии показали, что по содержанию железа аятские руды близки керченским, лисаковским и бакчарским оолитовым рудам, но отличаются меньшим содержанием фосфора. Установлено, что в процессе нагрева оолитовой руды в атмосфере воздуха происходит изменение массы образцов в температурных интервалах от 0 до 200°C за счёт испарения влаги, от 200°C до 400°C происходит диссоциация гидрооксидов, от 400 до 600°C диссоциация карбонатов железа и 600 до 1200°C разложение более прочных карбонатов железа и марганца.

В главе 3 на основе термодинамических расчетов и анализа условий селективного твердофазного восстановления железа при восстановительном обжиге оолитовой руды Аятского месторождения установлено, что селективное восстановление железа может быть реализовано при восстановлении газообразным оксидом углерода и точно заданном составе газовой фазы даже при относительно высоких (до 1132°C) значениях температуры.

Проведённые лабораторные эксперименты показали, что уже при температуре 850°C в металлической фазе обнаруживается и железо, и фосфор. Отмечается, что при восстановлении твердым углеродом содержание фосфора в металлической фазе выше по сравнению с восстановлением только монооксидом СО. Установлено, что при повышении температуры до 1000°C площадь,

занимаемая на шлифе металлическим железом, увеличивается как при контакте руды с твердым углеродом, так и только в атмосфере СО. Установлено, что при температуре 1000°C и восстановлении монооксидом углерода в металле удается получить минимальное (порядка 0,1 ат. %) содержание фосфора, в то время как при восстановлении твердым углеродом содержание фосфора находится на уровне примерно 1,5–3,5 ат. %.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что фосфор практически не восстанавливается монооксидом углерода ни из гидрофосфатов железа и кальция, ни из фосфатов алюминия, в то время в контакте с твердым углеродом фосфор полностью восстанавливается и переходит в металлическую фазу при тех же условиях из гидрофосфатов кальция и железа, но не восстанавливается из фосфата алюминия.

На основе проведенных исследований сделан вывод, что в атмосфере СО можно селективно восстановить железо и получить металл с минимальным содержанием фосфора.

В главе 4 представлены результаты лабораторного получения окатышей и брикетов экструзии (брэкссы) из оолитовой железной руды без добавки связующих веществ. Представлены данные о прочности полученных окатышей на сжатие в сухом и обожженном состоянии. В ходе лабораторных исследований по восстановлению железа окатышей и брэксов твердым углеродом при температуре 1000°C и выдержке в течение 3 часов установлено, что масса образцов уменьшается на 15-20% больше по сравнению с образцами, восстановленными монооксидом углерода. При этом содержание фосфора в образцах, восстановленных твердым углеродом, составляет 1,8...3,1 ат. %, в то время в образцах, восстановленных монооксидом углерода, содержание фосфора не превышает 0,6 ат. %. Результаты восстановления окатышей и брэксов в лабораторных условиях водородом показали, что при температуре 900°C и выдержке 20 минут при расходе водорода 5 л/мин восстанавливаются железо и сера, а фосфор остается в оксидной фазе. Полученные данные подтверждают возможность селективно восстанавливать железо монооксидом углерода или водородом и получать металлизированные окатыши и брэкссы

Глава 5 посвящена разработке технологической схемы для переработки высокофосфористой железной руды с получением малофосфористого железа и шлака с высоким содержанием фосфора. В качестве агрегатов для металлизации оолитовой руды можно использовать существующие агрегаты для прямого восстановления железа газообразными восстановителями, в частности, по технологии Мидрекс. Пирометаллургическое разделение можно осуществлять в дуговых печах постоянного тока. При этом в ходе проведенных экспериментов установлено, что в результате расплавления и нагрева металлизированной монооксидом углерода или водородом руды до температуры 1650°C фосфор переходит в металл несмотря на то, что газообразным восстановителем в

твердой фазе не восстанавливается. Для исключения перехода фосфора в металл при расплавлении отмечается целесообразность осуществления окислительного обжига исходной руды с добавлением СаО, в результате которого будет происходить разрушение фосфата железа с образованием новых прочных фосфатов кальция, из которых после металлизации монооксидом СО и водородом и плавления при температуре 1550°С фосфор не будет переходить в металл. Таким образом, показана возможность жидкофазного разделения продукта металлизации офлюсованной оолитовой руды с получением малофосфористого металла и шлака с содержанием фосфора.

В заключении по диссертации содержится перечень основных научных положений и изложение достигнутых практических результатов.

Содержание диссертации соответствует содержанию работ, опубликованных по тематике диссертации. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. На заимствованные материалы, использованные в диссертации, имеются ссылки. Краткое содержание глав диссертационной работы, основные выводы и результаты представлены в автореферате диссертации, содержание которого достаточно полно отражает содержание диссертации. Основные положения и результаты проведенных исследований обсуждались на международных конференциях и конгрессах.

Основные положения диссертационного исследования опубликованы в журналах, сборниках научных трудов и материалах конференций в 16 печатных работах, из них 5 статей – в изданиях, рекомендованных ВАК, 3 – в изданиях, входящих в наукометрические базы Scopus, 8 статей в других журналах и сборниках научных трудов. Получен патент на изобретение «Получение оксидов активных металлов и концентратов из комплексных и трудно перерабатываемых железосодержащих руд селективным восстановлением элементов» (RU № 2826667 С1).

Материал диссертации соответствует паспорту специальности 2.6.2 – металлургия черных, цветных и редких металлов: п. 2 – Твёрдое и жидкое состояние металлических, оксидных, сульфидных, хлоридных и смешанных систем; п. 4 – Термодинамика и кинетика металлургических процессов; п. 11 – Металлургические системы и коллективное поведение в них различных элементов; п. 13 – Тепло- и массоперенос в низко- и высокотемпературных процессах; п. 15 – Подготовка сырьевых материалов к металлургическим процессам и металлургические свойства сырья; п. 17 – Пирометаллургические процессы и агрегаты.

Таким образом, диссертация Сулеймен Бакыта. является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным на высоком научном уровне. Работа логически структурирована, изложена понятно, четко и грамотно. Последовательность изложения материалов создает целостное представление о содержании диссертации. По главам и по работе приведены соот-

ветствующие выводы, отражающие полученные научные и практические результаты. Корректность изложения научного материала, наглядная иллюстрация полученных результатов в виде таблиц, графиков и схем позволяют объективно оценивать содержание, выводы и значимость проведенных научных исследований.

Достоинства и недостатки в содержании и оформлении диссертации

К достоинствам диссертационной работы следует отнести разработанный комплексный подход переработки высокофосфористых железных руд, а также предложенные теоретические и технологические разработки.

Однако к работе имеется ряд замечаний и недостатков.

1. Следует пояснения первый пункт научной новизны. Действительно ли только диссертант исследовал состав и физико-химические характеристики железной руды Аятского месторождения? Или диссертант установил, что-то новое?
2. На стр. 65 автор говорит, что «полученные сырые окатыши характеризуются высокими показателями прочности на сжатие, которая колебалась в пределах 3,8–9,1 кгс/окатыш, по сравнению с железорудными окатышами с бентонитовой глиной, где прочность на сжатие составляет 1-3 кгс/окатыш», что является не корректным, так как прочность на сжатие в 1-3 кгс/окатыш относится к сырым окатышам, а не сухим.
3. Вызывает сомнение получение окатышей и брэксов из железорудных руд без использования связующего компонента в промышленных условиях. Автору следует пояснить свое предложение.
4. Согласно предложенной технологической схемы, восстановление окатышей будет осуществляться в шахтном реакторе, при этом к шихтовым материалам, загружаемым в реактор, предъявляется ряд важных требований, кроме прочности на сжатие: горячая прочность и ударная прочность. Автор не приводит на сколько, полученные окатыши и брэксы отвечают указанным требованиям?
5. В работе отсутствуют данные о итоговой степени металлизации полученных окатышей и брэксов, что является ключевым параметром, характеризующим процесс твердофазного восстановления.
6. По тексту диссертации используется различная терминология, а именно металлизация и твердофазное восстановление. Согласно существующей терминологии, исследуемые в работе процессы относятся к твердофазным, наиболее правильно по тексту было бы использовать именно этот термин.
7. По тексту диссертации имеются орфографические и синтаксические опечатки.

Указанные недостатки не влияют на представленные выводы и результаты работы.

Общее заключение

На основании рассмотренных материалов диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование, позволившее разработать комплексную технологию переработки высокофосфористых железных руд, имеющие высокий уровень научной новизны и практической значимости. Считаю, что диссертационная работа **Сулеймен Бакыта** соответствует требованиям п. 9, Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842), а её автор заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2 – металлургия черных, цветных и редких металлов.

Официальный оппонент



11.02.2025

дата

Кожухов Алексей Александрович,
доктор технических наук, доцент,
профессор кафедры металлургии
и металловедения имени С.П. Угаровой,
заместитель директора по науке
и инновациям СТИ НИТУ
«МИСиС»

309516, г. Белгородская обл., г. Старый Оскол,
микрорайон им. Макаренко, д. 42, СТИ НИТУ «МИСиС».
Телефон: +7(910)328-70-62
E-mail: kozhukhov.aa@misis.ru



Я, Кожухов Алексей Александрович, согласен на автоматизированную
обработку персональных данных, приведенных в этом документе


подпись

Подпись Кожухова А.А. заверяю:

Начальник ОК




Копочинская С.В.