

6D072000 – Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы мамандығы бойынша философия докторы (Ph.D) ғылыми дәрежесін алу мақсатындағы диссертацияға

## АНДАТПА

### АЛТЫБАЕВ ЖАҚСЫЛЫҚ МАМЫРБЕКОВИЧ

**Жұмыстың өзектілігі.** Отын-энергетика ресурстарына тапшы кезінде өндірісітік аумақтарының экологиялық жағдайын жақсарту бағытында минералды шикізатты кешенді пайдалану және техногенді қалдықтарды қайта өңдеу проблемаларымен байланысты мәселелер ерекше өзектілікке ие болады. Фосфор өндірісінде агломерация үрдісін меңгеру арқасында фосфорит ұсақтарын пайдалану проблемасы шешілді, алайда агломерация өндірісінің үрдісі электротермиялық өңдеуге жарамды агломерат шығуының төмендігін және 50 % - ға жуық агломерат қайтарымының түзілуімен байланысты. Бұл қайтарылымның қайта пайдаланылуы оны салқындату кезінде байланыстырушы қызметін атқаратын сұйықфазалы эвтектика алу үшін балқыту қайта балқытуға қосымша отын-энергетикалық шығындарды талап етеді.

Диссертациялық жұмыс тек қана нақты осы үрдіске ғана қатысты емес, сондай-ақ жалпы химия және металлургия өндірістері үшін өзекті болып табылатын құрамында никель-кобальт бар кондициялы емес кендерді және көмір өндірісінің қалдықтарын пайдалану арқасында фосфор өндірісіне шикізат болып табылатын агломераттың беріктігін жоғарылату және легирленген феррофосфор алуға бағытталған.

**Зерттеу нысаны.** Зерттеу нысандары болып Жаңатас кен орнының фосфорит ұсақтары, агломерация үрдісінің агломерат қайтарымы, Ақтөбе облысындағы Кемпірсай кен орнының кондициялы емес никелькобальт кені және Ленгір кен орыны көмір өндірісінің қалдықтары болып табылатын ішкі қазба жыныстары.

**Зерттеу мақсаттары мен тапсырмалары.** Зерттеу мақсаттары болып кентермиялық пеште сары фосфор алу барысында өңдеу үшін беріктігі және технологиялық қасиеттері жоғары флюстенген жоғары сапалы фосфорит агломератын алу, беріктік және экзотермиялық әсер түзетін түрлі қоспалар пайдаланумен агломерация үрдісін зерттеу, үрдіске сәйкес өзекті шикізатты іздестіру, олардың химиялық және минералогиялық құрамын зерттеу.

Бұл мақсаттарға қол жеткізу үшін бірнеше тапсырмалар қойылған:

- химиялық және минералогиялық құрамын анықтау үшін кондициялы емес никелькобальт кендері және көмір өндірісінің қалдықтары болып табылатын ішкі қазба жыныстарының физика-химиялық зерттеулері;

- флюстеуші қоспа болып табылатын кондициялы емес никелькобальт кендері және ішкі қазба жыныстарын пайдаланумен фосфат-кремний ұсақтарын агломерация үрдісінде жүретін оңтайлы реакцияларының термодинамикалық ықтималдығы зерттеу;

- құрамында түрлі өндіріс қалдықтары бар фосфоритті күйдірудің өнімдерінің фазалық және минералогиялық құрамдарын зерттеу;

- алынған нәтижелердің негізделуін тексеру үшін тәжірибе-өндірістік сынамаларын жүргізу;

- жоғары сапалы агломерат және құрамында Co, Ni бар легирленген феррофосфор өндірісіне арналған технологиялық тапсырма жасау;

- ұсынылған фосфорит агломератты алу әдісі үшін техника-экономикалық негіздеме жасау.

**Зерттеудің ғылыми жаңалығы.** Жұмыстың ғылыми жаңалығы болып құрамында кондициялы емес никелькобальт кендері және ішкі қазба жыныстары бар технологиялық қасиеттері жоғары флюстенген жоғары сапалы фосфорит агломератын алу ықтималдығын анықтау. Кондициялы емес никелькобальт кендері және ішкі қазба жыныстарын пайдаланумен агломерациялық күйдіру үшін арналған шихтаның физика-химиялық қасиеттері зерттелген. Беріктік және экзотермиялық әсер түзетін агломерация үшін шихтаның оптималды құрамының есептемесі және негіздемесі жасалды. Бұл фосфат кендерін сары фосфорды кентермиялық электроайдау кезінде агломерация үрдісін басқару сапасын жоғарылатады.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы ҚР № 18523 «Способ агломерации фосфатно-кремнистой мелочи» патентімен қорғалған.

**Жұмыстың практикалық маңыздылығы.** Диссертациялық жұмыста жасалған теориялық және тәжірибелік зерттеулер ұсынылған технология бойынша фосфорит агломераттың тәжірибе-өндірістік өндірісіне технологиялық тапсырма жасауға мүмкіндік берді.

Жұмыс фосфор өндірісі үшін ҚР металлургиялық саласында легирлеуші өоспа ретінде никелькобальт ферробалқымаларын алумен қатар практикалық маңызы бар.

Алынған нәтижелердің ақиқаттылығы алынған эксперименталды нәтижелердің тәжірибе-өндірістік нәтижелерімен сәйкестілігімен дәлелденеді.

Жұмыс Білім және ғылым Министрлігімен «Разработка технологии производства высококачественных агломератов из отходов фосфорной и металлургической промышленности с получением легированного феррофосфора, содержащего Co, Ni и Mn» тақырыбымен орындалған (2010-2012 жылына арналған №257, №50 и №1489 келісімшарттар негізінде).

#### **Диссертациялық жұмыс бойынша негізгі қорытындылар**

1. Флюстеуші қоспа болып табылатын кондициялы емес никелькобальт кендері және ішкі қазба жыныстарын пайдаланумен фосфат-кремний ұсақтарын агломерация үрдісінде жүретін ең оңтайлы реакцияларының термодинамикалық ықтималдығы зерттелген.

2. Алынған фосфорит агломерат, сондай-ақ феррофосфордың физика-химиялық қасиеттері зерттелді. Растрлық электронды микроскопта зерттеу барысында агломерат құрамында Mg, Al, Si, P, K, S, Ca, Fe, Ni, Cr и Co элементтері анықталды.

3. Агломерацияның оптималды құрамының есептемесі және негіздемесі жасалды. Аглошихтаның оптималды құрамы (%-те): фосфорит - 55-67; кондициялы емес никелькобальт кені – 3-17, ішкі қазба жынысы – 3-17, қатты отын (металлургиялық кокс ұсағы) – 3-5 және агломерат ұсақ қайтарылымы – 14-16.

4. Ұсынылған технология бойынша флюстеуші қоспа ретінде кондициялы емес никелькобальт кені және отын ретінде ішкі қазба жынысының кокс ұсағымен қоспасы ЖФ «Казфосфат» ЖШС (ЖЖФЗ) тәжірибе–өндірістік қондырғысында апробация өтті.

5. Аглоидысшасымен орнатылған лабораториялық қондарғысында жоғарыда көрсетілген құрамында агломерация жүргізілді. Үрдіс барысында қышқылдық модулі 0,81ден 0,99 аралығында сақталған жағдайда алынған флюстенген агломерат келесі беріктік қасиетіне ие болды: қысымға - 120-220 кг/дана; соққыға - 80-85% (шығу классы 5мм-ден жоғары); үйкелуге - 5-8% (шығу классы 0,5мм-ден төмен).

6. Жоғары сапалы агломерат және құрамында Со, Ni бар легирленген феррофосфор өндірісіне арналған технологиялық тапсырма жасалды.

7. Ұсынылған фосфорит агломератты алу әдісі үшін техника экономикалық негіздеме жасалды.

**Жұмысты апробациялау.** Диссертация материалдары негізінде 13 мақала жарияланды, оның ішінде 7 мақала рецензияланған журналда (Scopus халықаралық ақпараттық қорына енген 1 мақала, шетелдік журналда 2 мақала, ҚР БҒМ БҒСБК ұсынған ғылыми басылымда 3 мақала) және халықаралық конференциялар еңбектерінде 6 тезис және баяндама жарық көрді. Ұсынылған технология бойынша құрамында Ni және Со бар флюстеуші агломерат өндірісі және оның электр балқымасы бойынша тәжірибе–өндірістік сынамалар жасалды. Тәжірибе–өндірістік сынамалар бойынша 2 сынама актілері бар.

## АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание ученой степени доктора философии (Ph.D)  
6D072000 – Химическая технология неорганических веществ

### АЛТЫБАЕВ ЖАКСЫЛЫК МАМЫРБЕКОВИЧ

**Актуальность работы.** В условиях дефицита топливно-энергетических ресурсов и улучшения экологической обстановки промышленности регионов особую актуальность приобретают вопросы, связанные с проблемами комплексного использования минерального сырья и утилизации техногенных отходов. С освоением процесса агломерации в фосфорной промышленности была решена проблема использования мелочи фосфорита, однако опыт работы предприятий показал, что процесс производства агломерата характеризуется низким выходом годного агломерата для ее дальнейшей электротермической переработки и образованием около 50 % мелочи возврата агломерата. Повторное использование данного возврата при повторном оплавлении с целью получения жидкофазной эвтектики, играющего роль связующего при охлаждении аглоспека, требует дополнительных топливно-энергетических затратах.

Диссертационная работа посвящена повышению прочности агломерата, являющегося сырьем для производства фосфора, а также получению легированного феррофосфора за счет использования некондиционных руд, содержащих никель и кобальт, и отходов угледобычи для замены части кокса при агломерации, что, безусловно, актуально не только для данного конкретного процесса, но и вообще для химической и металлургической промышленности.

**Объект исследования.** Объектами исследования явились фосфоритная мелочь месторождения Жанатас, возврат агломерата процесса агломерации, некондиционные никель-кобальтсодержащие руды Кемпирсайского месторождения месторождения Актюбинской области и внутренние вскрышные породы угледобывающей промышленности Ленгерского месторождения.

**Цели и задачи исследования.** Целями исследования являются выявление возможности получения офлюсованного высококачественного фосфоритного агломерата, имеющего улучшенные прочностные показатели и технологические свойства с целью дальнейшей его переработки в руднотермической печи для получения желтого фосфора, изучение процесса агломерации с различными добавками, создающими экзотермический и упрочняющий эффект, исследование и подбор наиболее целесообразных сырьевых материалов, анализ их химического и минералогического составов.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- физико-химические исследования внутренних вскрышных пород угледобычи и некондиционных никель-кобальтсодержащих руд для определения их фазового и минералогического состава;

- исследование термодинамической вероятности протекания наиболее вероятных реакции в процессе агломерации фосфатно-кремнистой мелочи с флюсующими добавками в качестве некондиционных никель-кобальтсодержащих руд и внутренних вскрышных пород угледобычи бурых углей;

- изучение фазового и минералогического составов продуктов спекания фосфоритной шихты, содержащих отходы различных производств;

- проведение опытно-промышленных испытаний по проверке и обоснованию полученных результатов;

- разработка технологического задания на опытно-промышленное производство высококачественных агломератов и легированного феррофосфора, содержащего Co, Ni;

- выполнение технико-экономического обоснования предлагаемого способа получения фосфоритного агломерата.

**Научная новизна исследования.** Научной новизной работы является выявление возможности получения офлюсованного высококачественного фосфоритного агломерата, содержащего в своем составе никель-, кобальтсодержащую руду и внутренние вскрышные породы. Исследованы физико – химические свойства шихты для агломерационного обжига фосфоритной мелочи с использованием никель-кобальтовой руды и отходов угледобычи; произведен расчет и научное обоснование оптимального состава шихты для агломерации, создающего экзотермический и упрочняющий эффект. Это позволяет повысить качество управления процессом агломерации фосфатных руд при руднотермической электровозгонке желтого фосфора.

Научная новизна работы защищена патентом РК № 18523 «Способ агломерации фосфатно-кремнистой мелочи».

**Практическая значимость работы.** Теоретические и экспериментальные исследования, выполненные в диссертационной работе, позволили разработать технологическое задание на опытно-промышленное производство фосфоритного агломерата по предлагаемой технологии.

Работа имеет практическое значение для производства фосфора с получением кобальт-никельсодержащих ферросплавов, которые востребованы в металлургической отрасли РК как легирующая добавка.

Достоверность полученных результатов обусловлена согласованием полученных экспериментальных результатов с результатами опытно-промышленных испытаний.

Работа выполнена на основании договоров с Министерством образования и науки №257, №50 и №1489 по теме: «Разработка технологии производства высококачественных агломератов из отходов фосфорной и металлургической промышленности с получением легированного феррофосфора, содержащего Co, Ni и Mn» на 2010-2012 г.

## **Основные заключения по диссертационной работе**

1. Проведено исследование термодинамической вероятности протекания наиболее вероятных реакций в процессе агломерации фосфатно-кремнистой мелочи с флюсующими добавками в качестве некондиционных никель-кобальтсодержащих руд и внутренних вскрышных пород угледобычи бурых углей.

2. Изучены физико-химические свойства полученного офлюсованного агломерата, а также феррофосфора - полупродукта при электроплавке полученных офлюсованных агломератов. Изучение их на растровом электронном микроскопе с поэлементным анализом показало наличие в агломерате следующих элементов: Mg, Al, Si, P, K, S, Ca, Fe, Ni, Cr и Co.

3. Произведен расчет и обоснование оптимального состава агломерации. Определено, что оптимальными значениями состава аглошихты являются (в %): фосфориты - 55-67; некондиционные никелькобальтсодержащие руды - 3-17 и внутренние вскрышные породы - 3-17, твердое топливо (мелочь металлургического кокса) - 3-5 и возврат мелочи агломерата - 14-16.

4. На основе предложенной технологии апробирована опытно-промышленная установка по производству фосфоритного агломерата с использованием в качестве флюсовой добавки - никель-кобальтсодержащих руд и топлива - смеси вскрышных пород с коксовой мелочью на ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ).

5. На лабораторной установке с аглочашей проведены исследования по агломерации аглошихты. Получаемый в ходе агломерации офлюсованный агломерат имел прочность на: - сжатие - 120-220 кг/шт; - удар - 80-85% (по выходу класса + 5мм); - истирание- 5-8% (по выходу класса менее 0,5 мм) при модуле кислотности от 0,81 до 0,99.

6. Разработано технологическое задание на опытно-промышленное производство высококачественных агломератов и легированного феррофосфора, содержащего Co, Ni.

7. Разработано технико-экономическое обоснование предлагаемого способа для условий производства агломерата на Ново-Джамбулском фосфорном заводе, определены их основные технико-экономические показатели.

**Апробация работы и публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 13 работ, из них 7 - в рецензируемых журналах (2 журнала, входящие в международный информационный ресурс Scopus, 2 статьи в зарубежных журналах, 3 статьи в научных изданиях, рекомендуемых ККСОН МОН РК) и 6 тезисов и докладов в трудах международных конференций. Проведены опытно-промышленные испытания по обработке оптимальных параметров получения офлюсованного фосфоритного агломерата, содержащего Ni и Co и дальней его электрической плавке в руднотермической печи. Имеются 2 акта испытаний по опытно-промышленным испытаниям.

## ANNOTATION

of the dissertation for scientific degree of doctor philosophy (Ph. D)  
6D072000 – Chemical technology of inorganic substances

### ALTYBAYEV ZHAXYLYK

**Actuality of the Work.** The problem of phosphorite fines was solved with development of process of sinter in phosphoric production, however, experience of the enterprise showed that the process of sinter production is characterized by a low exit of good sinter for its further electrothermal processing and formation of about 50% of a fines of sinter return. Reuse of this return at a repeated fusion for the purpose of the receiving a liquid-phase eutectic playing a role of connector at cooling of sinter cake demands additional fuel and energy expenses.

In the conditions of deficiency of fuel and energy resources and improvements of an ecological situation of the industry of regions special relevance get the questions connected with the problems of mineral raw materials complex using and utilization of technogenic waste.

Dissertation work is devoted to increase of durability of the sinter, showing by raw materials for production of phosphorus, and also to receiving the alloyed ferrophosphorous at the expense of use of the sub-standard ores containing nickel and cobalt and waste of coal-mining industry for replacement to part of coke at sinter that certainly is actual not only for this concrete process, but also in general for chemical and metallurgical industry.

**Object of the Research.** Objects of the research were a phosphoritic fines of a field Zhanatas, return of sinter of process of sinter, sub-standard nickel-, cobaltcontaining ore of the Kempirsay field of Aktyubinsk oblast and internal overburdens of the coal-mining industry of the Lenger field.

**Purposes and tasks of the Research.** The purposes of the research are identification of possibility of receiving the fluxed high-quality phosphoritic sinter, having the improved strength indicators and technological properties for the purpose of its further processing in the ore-thermal furnace for receiving yellow phosphorus, studying of process of sinter with the various additives creating exothermic and strengthening effect, research and selection of the most expedient raw materials, the analysis of their chemical and mineralogical structures.

For achievement of these purposes the following tasks were set:

- physical and chemical researches of internal overburden breeds of coal mining and sub-standard nickel-, cobaltcontaining ores for definition of their phase and mineralogical structure;

- research thermodynamic probabilities of course of the most probable of reaction in the course of sinter of a phosphatic and siliceous fines with flysuyushchy additives as sub-standard nickel-, cobaltcontaining ores and internal overburdens of coal mining of brown coals;

- studying of phase and mineralogical structures of products of sinter of the phosphoritic furnace charge, various productions containing waste;

- carrying out of trial tests on check and justification of the received results;
- development of a technological task for trial production of high-quality sinters and the alloyed ferrophosphorous containing Co, Ni;
- implementation of the feasibility study on an offered way of phosphoritic sinter pruction.

**Scientific novelty of the Research.** Scientific novelty of the work is identification of possibility of receiving the fluxed high-quality phosphoritic sinter containing in the structure nickel-, cobaltcontaining ore and internal overburdens. The physics use of chemical properties of furnace charge for agglomerative roasting of a phosphoritic fines with an use of nickel - cobalt ore and coal mining waste Are investigated; the exothermic and strengthening effect is settled an invoice also scientific justification of optimum composition of furnace charge for the sinter, creating. It allows to increase quality of management of process of an sinter of phosphatic ores at ore-thermal electrosublimation of yellow phosphorus.

Scientific novelty of work is protected by No. 18523 patent RK "Way of sinter of a phosphatic and siliceous fines".

**Practical importance of the Work.** The theoretical and pilot studies executed in dissertation work, allowed to develop a technological task for trial production of phosphoritic sinter by offering technology.

Work has practical value for production of phosphorus with receiving cobalt - nickel-containing ferroalloys, which is demanded in metallurgical branch of RK as an alloying additive.

Reliability of the received results is caused by large volume of the conducted researches, a correctness of theoretical conclusions, and also coincidence of the received experimental results with results of trial tests.

Work is performed on the basis of contracts with the Ministry of Education and Science No. 257, No. 50 and No. 1489 on a subject: "Development of the production technology of high-quality sinters from waste of phosphoric and metallurgical industry with receiving the alloyed ferrophosphorous containing Co, Ni and Mn" for 2010-2012.

#### **The main conclusions on dissertation work**

1. The research of thermodynamic probabilities of course of the most probable of reaction in the course of sinter of a phosphatic and siliceous fines with fluxed additives as sub-standard nickel-, cobaltcontaining of ores and internal overburdens of coal mining of brown coals is conducted.

2 . Physical and chemical properties of the received fluxed sinter, and also ferrophosphorous - a semi-product are studied at electric melting of the received fluxed sinters, studied on a raster electronic microscope with the bit-by-bit analysis showed existence in sinter of the following Mg, Al, Si, P, K, S, Ca, Fe, Ni, Cr and Co elements.

3. It is settled an invoice also justification of optimum structure of sinter. It is defined that optimum values of structure agglocharge are (in %): phosphorites - 55-67; sub-standard nikel-cobalt containing ores – 3-17 and internal overburden breeds – 3-17, firm fuel (a fines of metallurgical coke) – 3-5 and return of a fines of sinter – 14-16.



4 . On the basis of the offered technology trial installation on production of phosphoritic sinter with use as a flux additive – nickel-, cobalt-containing ores and fuel – a mix of overburden breeds with a coke fines on ZhF Kafosfat LLP (NZPP) is approved.

5. On laboratory installation from the sinter pot researches on sinter charge from the above-stated ingredients are conducted. Fluxed sinter received during sinter had durability on: - compression - 120-220 kg/piece; - blow - 80-85% (on a class exit + 5mm); - abrasion-5-8% (on a class exit less than 0,5 mm) at the acidity module from 0,81 to 0,99.

6. It is developed a technological task for trial production of high-quality sinters and the alloyed ferrophosphorous containing Co, Ni.

7. It is developed the feasibility study on an offered way for sinter conditions of production at the New Zhambul phosphoric plant as a result of which the main technical and economic indicators are defined.

**Approbation of the Work and Publications.** There are 13 works on materials of dissertation work, 7 of them are published in reviewed magazines (2 magazines, entering into the international information Scopus resource, 2 articles in foreign magazines, 3 articles in the scientific editions recommended by Comity of the Control in Education and Science of MES of the RK)) and 6 of them are theses and reports in works of the international conferences are published. Trial tests on processing of optimum parameters of producing fluxed phosphoritic sinter containing Ni and Co and its distant electric melting in the ore-thermal furnace are carried out. There are 2 acts test on trial tests.