

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Якорнов Сергей Александрович

**ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ПЫЛЕЙ
ДУГОВЫХ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ ЦИНКОВОГО
ПОРОШКА**

2.6.2. Металлургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Екатеринбург – 2024

Работа выполнена в ОАО «Уральская горно-металлургическая компания»

Научный консультант –

доктор технических наук,
старший научный сотрудник
Скопов Геннадий Вениаминович

Официальные оппоненты:

Смирнов Леонид Андреевич,
доктор технических наук, профессор,
академик РАН, АО «Уральский
институт металлов», г. Екатеринбург,
научный руководитель института;

Архипов Павел Александрович,
доктор химических наук, ФГБУН
Институт высокотемпературной
электрохимии Уральского отделения
Российской академии наук,
г. Екатеринбург, директор института;

Немчинова Нина Владимировна,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Иркутский национальный
исследовательский технический
университет», заведующий кафедрой
металлургии цветных металлов

Защита диссертации состоится 28 июня 2024 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.03.08 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=5908>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Шопперт Андрей Андреевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Интенсивная эксплуатация не возобновляемых природных ресурсов, в том числе месторождений цинка, являющихся основным источником сырья для цинковых предприятий, ведет к истощению запасов, существенному ухудшению экологической обстановки в регионах расположения горно-обогатительных комбинатов и металлургических производств.

Мировое потребление цинка постоянно растет и в 2023 году составило 13,59 млн. т при его выпуске в объеме 13,84 млн. т и по прогнозам ILZSG в 2024-2030 гг. дефицит цинка продолжит нарастать.

Потребительские свойства цинка базируются на высокой протекторной способности, позволяющей обеспечить длительную (более 50 лет) защиту от коррозии проката, изготовленного из железа – металла, на котором базируется промышленность. В основном цинк (58%) используется для горячего цинкования металлоконструкций, а в последнее время растет выпуск цинкнаполненных антикоррозионных грунтовок.

В связи с использованием невозполнимых рудных ресурсов, повышением стоимости энергии, ужесточением требований к экологии все более актуальным становится использование в промышленном производстве техногенного сырья – цинксодержащих отходов черной металлургии: пылей дуговых сталеплавильных печей (ДСП).

В мире производят около 1950 млн. т стали (в РФ за 2022 г. – 71 млн. т), из них 1/3 в электропечах, и получают более 11 млн. т пылей ДСП со средним содержанием цинка 24%. Однако, на переработку направляется только 40% пылей или около 4,5 млн. т. При этом около 1,7 млн. т цинка в составе пылей складывается в отвалах из-за отсутствия эффективных технологий их переработки.

Наиболее эффективно реализован рециклинг цинка из пылей ДСП в странах ЕС (98 %); Японии (80 %) и Северной Америке (65 %); в России из всего объема образующих цинксодержащих отходов возвращается на утилизацию только 5 % цинка, а пыли ДСП практически не перерабатываются.

В России образуется более 180 тыс. т/год пылей ДСП, при этом, на цинковых заводах РФ пыли ДСП в качестве сырья практически не используются, что ведет к накоплению их в отвалах, объем которых на предприятиях черной металлургии в настоящее время превышает 500 млн. т.

В связи с этим, актуальна проблема вовлечения пылей черной металлургии в цинковый рециклинг с получением конкурентноспособных видов товарной продукции, в частности, цинковых порошков, спрос на которые ежегодно увеличивается.

Степень разработанности проблемы исследования

Проблемой извлечения цинка из электросталеплавильных пылей занимались многие зарубежные и отечественные ученые, такие как Леонтьев Л.И., Козлов П.А., Тарасов А.В., Панышин А.М., Ивакин Д.А., Набойченко С.С., Peltecov A.B., Boyanov B.S., Zhang Y., Yu X., Chairaksa R.

Заметный вклад в развитие теории и практики переработки пылей ДСП внесли научные школы ТУ УГМК, Инженерного центра АО «Челябинский цинковый завод», ИМЕТ РАН им. Байкова, АО «Гинцветмет», УрФУ.

Опубликованные работы в основном касаются результатов исследований пирометаллургических (вельцевание и другие способы отгонки цинка) методов переработки пылей ДСП и вовлечения техногенного сырья в основной цикл цинкового производства наряду с первичным сырьем. В большей мере гидрометаллургическими методами и технологиями занимались известные в этой области зарубежные ученые: Martin D., Diaz G., Nogueira E.D., Olper M., Dimitrov R. и другие. Авторами отмечалась

основная сложность прямой гидрометаллургической переработки пылей ДСП – наличие в них значительного количества ферритов, силикатов и других труднорастворимых соединений цинка, низкое извлечение цинка; предлагались различные кислотные, солевые и органические растворители.

В мире разработан ряд пиро- и гидрометаллургических методов переработки пылей черной металлургии. Основным из них является вельц-процесс, и доля переработки пылей ДСП в вельц-печах составляет 85%, т.е. 3,2 млн. т.

Образующиеся вельц-возгоны перерабатываются путём перевода цинка в раствор за счет выщелачивания сернокислым раствором, электроэкстракцией цинка в компактный осадок, переплавки катодов, разливки в блоки. Потребитель цинка использует блоки для горячего оцинкования или для получения пирометаллургическим способом цинкового порошка, направляемого на производство цинконаполненных антикоррозионных красок. Многостадийность пирометаллургической схемы получения цинкового порошка, постоянный рост рынка цинковых порошков требует модернизации классических технологий вельцевания, выщелачивания вельц-возгонов и получения из чушкового цинка цинкового порошка.

Учитывая, что основными ценными составляющими пылей ДСП являются железо и цинк, при определении способа их утилизации в первую очередь предлагаются два направления:

- предварительное удаление цинка из пылей ДСП возгонкой, для повышения качества богатого железосодержащего остатка с последующим получением из него железосодержащего продукта;

- плавка богатых цинксодержащих пылей ДСП с получением металлического железа и вторичных обогащенных цинком возгонов с дальнейшим гидрометаллургическим получением из них металлического цинка.

Большинство из предлагаемых способов отличается высокой энергозатратностью, получением вторичных отходов, опасностью загрязнения окружающей среды и низким качеством железосодержащих конечных продуктов.

Принимая во внимание недостатки используемых в настоящее время методов для переработки техногенных цинксодержащих образований была выполнена работа, посвященная расширению сырьевой базы производства цинка путем увеличения объемов рециклинга, сокращению количества переделов при получении цинка, диверсификации производства цинка за счет получения тонкодисперсного цинкового порошка.

Объект исследования – пыль дуговых сталеплавильных печей.

Предмет исследования – механизмы твердофазного взаимодействия, протекающие в системе $ZnFe_2O_4 - CaO$ при спекании цинксодержащей пыли дуговых сталеплавильных печей с оксидом кальция, термодинамический анализ взаимодействий, протекающих при щелочном выщелачивании спёка, потенцио- и гальванодинимические исследования катодного и анодного процессов при электроэкстракции цинковых порошков из щелочных растворов.

Цель работы – разработка теоретических основ и комбинированной безотходной технологии переработки пылей ДСП с получением цинковых порошков высокого качества, железосодержащего продукта для использования в качестве сырья при производстве цемента и закладки горных выработок.

Для достижения поставленной цели решены следующие **основные задачи**:

- выявлены особенности фазового и химического состава пылей ДСП, структуры частиц, распределения цинка и сопутствующих элементов в минеральных фазах;

- исследованы механизмы твердофазного взаимодействия в системе $ZnFe_2O_4$ -CaO методами термодинамического моделирования и микроскопического исследования взаимодействия образцов при различных температурах;
- исследованы процессы, протекающие при прокалке гранул в трубчатой печи, определены оптимальные параметры прокалки, степень разрушения ферритов цинка и изучен фазовый состав спека пылей ДСП с оксидом кальция;
- выполнен термодинамический анализ физико-химических взаимодействий, протекающих при выщелачивании спека в щелочных средах, моделирование продуктов реакций с помощью двойных и тройных диаграмм «Е-рН»;
- определены кинетические характеристики щелочного выщелачивания спека, определен механизм и лимитирующая стадия процесса;
- оптимизированы параметры щелочного выщелачивания спеченных с оксидом кальция пылей ДСП на основе результатов математического планирования лабораторных экспериментов;
- исследованы свойства цинковых порошков;
- проведены опытно-промышленные испытания комбинированной технологии переработки пылей ДСП с получением высококачественных цинковых порошков и железо-кальциевого продукта для цементного производства;
- оценена экономическая эффективность разработанной технологии переработки пылей ДСП, включающей прокалку смеси пылей и оксида кальция, щелочное выщелачивание спека и электроэкстракцию цинка в форме порошка из щелочных растворов.

Научная новизна:

1. Впервые установлен механизм твердофазного обменного взаимодействия феррита цинка с оксидом кальция. Показано, что кальций диффундирует из фазы оксида кальция в фазу феррита цинка и в зоне локализации обменного твердофазного взаимодействия вблизи границы соприкосновения образцов вытесняет цинк из феррита цинка.
2. Предложена схема диффузии элементов внутри фазы феррита цинка в результате взаимодействия её с оксидом кальция и впервые установлено образование зональной структуры (3 зоны) внутри фазы феррита цинка.
3. Доказано, что суммарный процесс взаимодействия в системе $ZnFe_2O_4$ – CaO в интервале температур 1000-1100 °С подчиняется уравнению диффузионной кинетики в твердой фазе с экспериментальной энергией активации 261 кДж/моль. При этом диффузионный процесс лимитируется диффузией оксида кальция в слое продуктов взаимодействия в указанной системе, что подтверждается близостью величины энергии активации диффузии CaO – 271 кДж/моль.
4. Впервые определен коэффициент диффузии оксида кальция в системе $ZnFe_2O_4$ – CaO, установлена его величина – $1,11 \cdot 10^{-16}$ - $5,44 \cdot 10^{-15}$ м²/с в интервале температур 900-1100 °С.
5. Впервые установлено, что в системе ZnO – $Ca_2Fe_2O_5$ – NaOH взаимодействия между элементами системы могут протекать в различных режимах в зависимости от начальных параметров системы ($C_{NaOH} = 5-10$ моль/дм³; Ж:Т = 4 - 9; $V = 20$ рад/сек; Т= 363 К):
6. Доказано, что при $C_{NaOH} \leq 9$ моль/дм³, Ж:Т = 9 процесс протекает в диффузионном режиме и характеризуется значением энергии активации $E = 12,44$ кДж/моль; при Ж:Т = 4–8; 10 моль/дм³ $> C_{NaOH} > 9$ моль/дм³ процесс

протекает в кинетическом режиме и характеризуется значением энергии активации $E = 41,57$ кДж/моль.

Теоретическая и практическая значимость работы

Разработаны теоретические основы для понимания и описания физико-химических процессов, протекающих при твердофазном взаимодействии ферритных соединений цинка с оксидом кальция, теоретические представления о механизме гетерофазных реакций выщелачивания цинксодержащих фаз в щелочных средах, осуществлено моделирование процесса катодного осаждения кристаллического цинка из цинканных растворов. Выявленные закономерности позволяют прогнозировать получение товарного продукта с заданными свойствами и минимизировать количество установочных экспериментов.

Полученные в ходе исследования данные служат фундаментальной основой для разработки и промышленной реализации новой технологии переработки ранее складываемых в отвал техногенных отходов – пылей дуговых сталеплавильных печей.

По результатам проведенных исследований и опытно-промышленных испытаний подготовлена к внедрению новая технология переработки пылей ДСП с получением высококачественных цинковых порошков и железосодержащего продукта, реализуемого на предприятия строительной индустрии и горнодобывающей промышленности.

Методология и методы исследования

Диссертационное исследование выполнено в лабораторном и опытно-промышленном масштабах. В работе применены методы планирования и математической обработки результатов эксперимента с построением математических моделей для оптимизации параметров отдельных технологических операций. Использованы компьютерные системы сбора и обработки данных экспериментов и аналитического контроля.

Исследования по твердофазной диффузии проведены с использованием оригинальной методики рентгеновского микроанализа зон диффузии продуктов химических реакций при контролируемом термическом воздействии на контактирующие фазы. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) проводили на растровом электронном микроскопе EVO MA15, при помощи программного обеспечения AZtec.

При элементном и фазовом анализе исходных материалов, промежуточных и конечных продуктов изучаемых процессов использованы аттестованные физико-химические методы: рентгенофлуоресцентной спектроскопии (рентгенофлуоресцентный анализатор EDX-7000, Shimadzu), энергодисперсионного анализа (просвечивающий электронный микроскоп JEM 2100 с приставкой для микроанализа Oxford Inca), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (Agilent 7900 Technologies), мессбауровской спектроскопии (Ms-1104Em в режиме постоянных ускорений с источником Co-57 в матрице Rh), атомно-адсорбционной спектроскопии (Therm Fisher Scientific iCE3500) и др.

Достоверность результатов проведенного исследования обусловлена использованием сертифицированного оборудования, современных средств и достоверных методик исследований и измерений, применением методов планирования эксперимента и математической статистики для обработки результатов. Полученные экспериментальные данные научных исследований, выводы и рекомендации подтверждаются сходимостью с результатами прикладных и теоретических исследований, воспроизводимостью результатов анализов, проведенных различными физическими и физико-химическими методами.

Положения, выносимые на защиту:

1. Анализ технологических, экономических и экологических аспектов внедрения новых технологических процессов по вовлечению в переработку отходов черной металлургии (пылей ДСП) в цинковое производство;
2. Закономерности разложения феррита цинка оксидом кальция в трубчатых печах с получением спека, содержащего цинк в форме оксида;
3. Закономерности отгонки галогенидов цинка, свинца, при спекании в трубчатых печах;
4. Особенности поведения соединений цинка, кальция и железа при щелочном выщелачивании спека;
5. Влияния свинца на форму и размер частиц цинкового порошка при электроэкстракции цинка из щелочного раствора;
6. Результаты опытно-промышленных испытаний и промышленного освоения процессов:
 - прокатка цинксодержащих пылей черной металлургии с оксидом кальция;
 - использование дендритного цинкового порошка в процессах цементации золота и примесей в процессах очистки сульфатных цинковых растворов;
 - использование железо-кальциевого шлама в качестве связующего при закладке горных выработок и компонента при производстве цемента.
7. Новая технология получения товарного цинкового порошка, с исключением из процесса энергоемкого компонента – кокса.

Личный вклад соискателя:

- формирование целей и направлений исследований;
- анализ и обработка экспериментальных данных;
- экспериментальные исследования и разработка технологий переработки цинк-свинцовосодержащих пылей черной металлургии;
- подготовка рукописей статей в научные журналы и заявок на получение патентов РФ;
- обоснование аппаратного оформления процессов, идеология конструкции применяемого крупного и опытно-промышленного оборудования;
- реализация разработанных технологических процессов в условиях действующих производств;
- технико-экономическая оценка эффективности предложенных технологий.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на симпозиумах: Конгресс с международным участием «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» (Екатеринбург, 2017); Technogen Conference: International Conference with Elements of School for Young Scientists on Recycling and Utilization of Technogenic Formations (Екатеринбург, 2017); Sustainable Industrial Processing Summit SIPS 2017 (Монреаль, 2017); Sustainable Industrial Processing Summit SIPS 2018 (Монреаль, 2018); XI Международная конференция «Металлургия-Интехэко-2019» (Москва, 2019); X Межотраслевая конференция «Антикоррозионная защита - 2019» (Москва, 2019); Sustainable Industrial Processing Summit SIPS 2019 (Монреаль, 2019); Научно-практическая конференция с международным участием и элементами школы молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» (Екатеринбург, 2020); 11th European Metallurgical Conference EMC 2021 (Зальцбург, 2021); V Конгресс с международным участием и Конференция молодых ученых «ТЕХНОГЕН-2021» (Екатеринбург, 2021 г.); Международная научная конференция, посвященная 80-летию С.С. Набойченко «Современные технологии производства цветных металлов»

(Екатеринбург, 2022); 7-я Международная промышленная конференция «Электросталь: технология, оборудование, материалы» (Москва, 2023); VI Конгресс с международным участием «ТЕХНОГЕН-2023» (Екатеринбург, 2023).

Публикации.

По теме диссертации опубликована 41 работа, включая 18 научных статей в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, из них 15 статей, опубликованы в журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science (WoS), и 7 патентов Российской Федерации.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа изложена на 330 страницах, состоит из введения, 8 глав, заключения (общие выводы), списка литературы из 224 наименований работ отечественных и зарубежных авторов, содержит 134 рисунка, 81 таблицу, 11 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность увеличения сырьевой базы производства цинка за счет вовлечения в переработку цинксодержащих отходов черной металлургии – пылей дуговых сталеплавильных печей (ДСП).

Переработка пылей ДСП увеличивает рециклинг цинка, позволяет решать задачи, поставленные перед экономикой замкнутого цикла по превращению отходов в сырье.

Многостадийность существующих технологических схем, высокий расход кокса, необходимость улучшения экологической безопасности как цинкового производства, так и экологической ситуации в местах размещения пылей, а также рост рынка цинковых порошков требуют модернизации технологической схемы, за счет разработки новых технических решений на стадиях спекания пылей ДСП, выщелачивания продукта спекания и электроэкстракции цинка.

В первой главе выполнен анализ современного состояния комплексной переработки пылей ДСП.

Приведены данные о мировом объеме образования пылей ДСП, их химическом составе, перспективных направлениях извлечения цинка и железа в товарную продукцию.

Основными недостатками используемых в промышленных масштабах указанных выше технологий являются использование дорогих видов твердого топлива в качестве восстановителя, а также экологические проблемы, связанные с утилизацией твердых и жидких отходов.

Анализ научной и патентной литературы показывает наличие большого количества различных технологий, применимых для переработки пылей ДСП, однако наибольшее практическое применение получили комбинированные пиро- и гидрометаллургические схемы, основанные на первоначальной высокотемпературной возгонке цинка с последующей доработкой возгонов до товарного продукта.

Показано, что разработка эффективной технологии, направленной на повышение рециклинга цинка за счет переработки пылей ДСП, а также совершенствование существующих процессов прокали и переработки продуктов прокали особенно актуальна для отечественной металлургии цинка.

Сформулированы задачи и основные направления теоретических, лабораторных и опытно-промышленных исследований.

Во второй главе приведены результаты исследования химического и фазового составов пылей ДСП.

Пыли чёрной металлургии являются многокомпонентными и сложными по химическому, фазовому и гранулометрическому составу материалами.

Результаты элементного анализа образца пыли дуговых сталеплавильных печей (ДСП) представлены в таблице 1.

Как следует из таблицы 1, пыль электросталеплавильного производства имеет в своём составе более 15% цинка и около 30% железа, поэтому её можно рассматривать в качестве перспективного сырья для цинковой промышленности, а после извлечения цинка – как сырьё для чёрной металлургии.

Таблица 1 – Химический состав образца пыли ДСП

Элемент	СОДЕРЖАНИЕ, %	Элемент	СОДЕРЖАНИЕ, %	Элемент	СОДЕРЖАНИЕ, %
Zn	11,6 – 20,5	Mg	0,6 – 1,1	C	2,3 – 2,8
Pb	0,8 – 1,96	Mn	2,8 – 3,4	S	0,5 – 1,3
Fe	20,5 – 32,4	K	1,4 – 2,1	Cl	1,4 – 3,05
Ca	3,9 – 8,7	Na	1,4 – 3,2	F	0,06 – 0,08
Si	2,8 – 3,8				

Результаты количественного анализа с учетом содержания неопределенных компонентов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Количественный фазовый состав образца пыли ДСП, %

ZnO	ZnFe ₂ O ₄	Fe ₃ O ₄	NaCl	KCl	CaCO ₃	C	Не определенные фазы
12,13	43,92	18,27	4,94	1,7	6,71	1,88	10,0

Как следует из таблицы 2, цинк содержится как в оксидной, так и в ферритной форме, а хлор присутствует в виде хлоридов щелочных металлов.

Наличие такого прочного по отношению к различным растворителям соединения как феррит цинка предопределяет многостадийный характер технологической схемы комплексной переработки пыли ДСП.

В третьей главе представлены результаты теоретического обоснования использования оксида кальция в процессе прокатки пылей ДСП.

Подробные исследования по разрушению феррита цинка термической обработкой его в присутствии оксида кальция с получением оксида цинка и феррита кальция были проведены R. Chairaksa и A.B. Peltekov, B.S. Boyanov. Показано, что в экспериментах с ферритом цинка из промышленного цинкового кека максимальная степень замещения оксида цинка оксидом кальция в ZnFe₂O₄ составила лишь около 60% при 1200 °С и отношении ZnFe₂O₄ к CaO = 1:2.

Авторы этих работ не исследовали механизма твердофазных обменных взаимодействий в системах ZnFe₂O₄ – CaO (MgO), т.е. не сделали попытки выяснить лимитирующие стадии процессов, остановившись только на описательном характере наблюдаемых явлений. Возможно, причиной этого является сложность изучения рассматриваемых твердофазных взаимодействий, связанная с отсутствием изменения массы навески и низким тепловым эффектом обменного взаимодействия в процессе экспериментов. Это не позволяло применить широко используемые методы термогравиметрического анализа.

Кроме того, в смесях исходных компонентов с различной крупностью и формой частиц сложно учесть влияние изменения реакционной поверхности.

Для преодоления перечисленных трудностей при исследовании механизма твердофазных взаимодействий в системе ZnFe₂O₄ – CaO была использована методика твердофазных диффузионных отжигов, предложенная в работах Бенгтсона и Ягича, Тубандта и Вагнера, К. Хауффе. Аналогичную методику использовали в своих

исследованиях Петров А.Н. и Жуковский В.М., а также профессор Рошин В.Е. Суть методики заключается в высокотемпературном отжиге тесно прижатых таблеток исходных оксидов, в процессе которого за определенное время при фиксированной температуре между таблетками вырастает слой продукта реакции толщиной δ .

По величине изменения последнего во времени можно описать кинетику взаимодействия оксидов и определить, в каком режиме может осуществляться процесс: в кинетическом или диффузионном.

Исследование сечений таблеток после опыта при помощи рентгеновского микроанализатора позволило получить концентрационные профили элементов в этих сечениях и рассчитать фазовые и химические составы продуктов реакции, а также коэффициенты диффузии элементов как в слое продукта, так и в исходных оксидах.

Таблетки исходных веществ готовили по известным методикам, массы таблеток оксида кальция и феррита цинка составляли 0,9-1,0 г при диаметре таблеток 13 мм и высоте 3 – 5 мм. Контактные поверхности таблеток тщательно шлифовали.

Таблетку CaO помещали в печь между двумя таблетками $ZnFe_2O_4$ под нагрузкой 190 г, после отжига печь охлаждали до 90 – 100°C, стопку таблеток доставали и отправляли на микро рентгеноспектральный анализ (МРСА).

На электронных изображениях области контакта таблеток после отжига отчетливо наблюдается зональная структура (рисунок 1), в виде темной извилистой черты переменной ширины, которая имеет место во всех опытах. Слева от границы соприкосновения таблеток расположена таблетка оксида кальция, справа – феррита цинка.

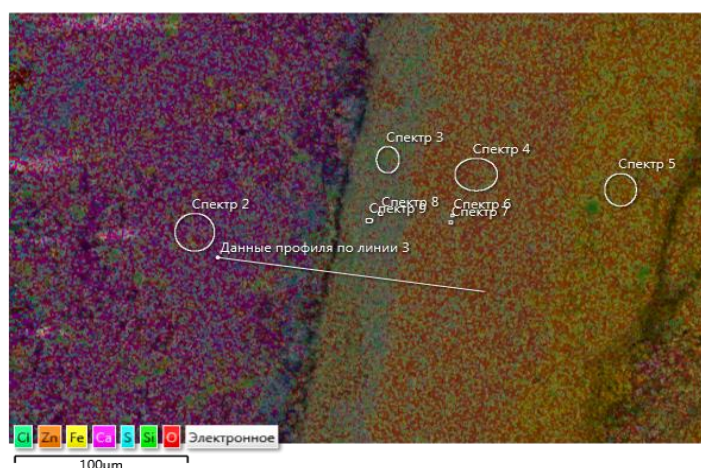


Рисунок 1 – Электронное изображение границы соприкосновения таблеток CaO- $ZnFe_2O_4$ с наложенными картами распределения химических элементов

Микрорентгеноспектральными исследованиями химических составов зерен таблеток (Таблица 3) вблизи границ их соприкосновения (точки 2-9 спектральных анализов на рисунке 1) установлено следующее:

1. Точечный спектр 2 соответствует оксиду кальция с примесями железа, цинка и избыточного по отношению к CaO кислорода, что свидетельствует о незначительном переходе Fe, Zn и O из таблетки феррита цинка в таблетку оксида кальция;

2. Спектры 3, 8 и 9, снятые в таблетке феррита цинка в зоне шириной 35,7 мкм непосредственно прилегающей к таблетке CaO (рисунок 1), содержат сильные пики кислорода, кальция, железа и более слабые пики кремния и цинка. Присутствие кальция в этой зоне указывает на переход в нее кальция из таблетки CaO. Образующийся в результате обменного твердофазного взаимодействия оксид цинка уходит из этой зоны в глубину таблетки феррита цинка.

3. Спектры 4, 6 и 7 содержат примерно в равных количествах кислород, железо, кальций и цинк, что свидетельствует о присутствии в этой области исходных веществ и продуктов твердофазных взаимодействий по реакциям (1) и (2). Это переходная область от зоны завершившихся реакций (1) и (2) шириной 35,7 мкм к зоне со спектром 5 с незначительным содержанием кальция и высокими массовыми долями цинка, железа и кислорода.

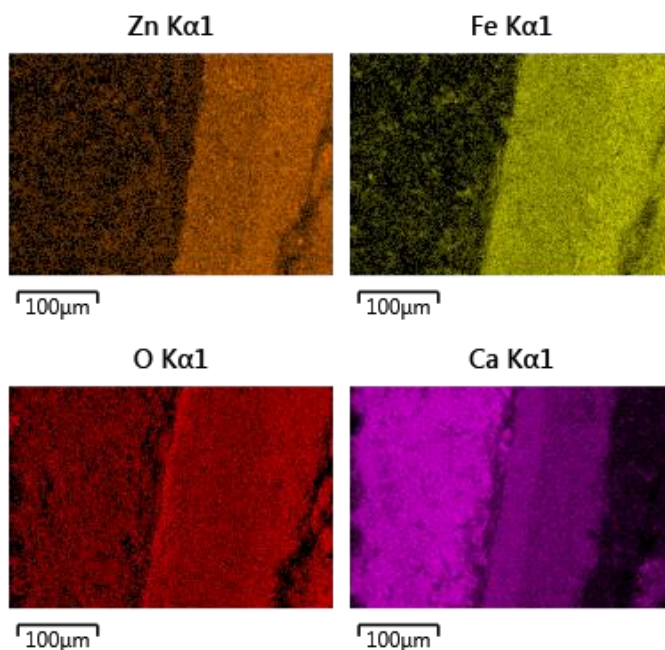
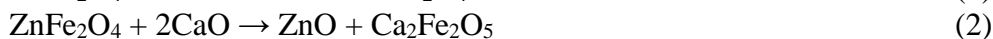


Рисунок 2 – Электронные изображения карт распределения химических элементов вблизи границы соприкосновения таблеток CaO-ZnFe₂O₄

Таблица 3 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) точек на рисунке 1, % масс

Соединения	Номер спектра						
	3	4	5	6	7	8	9
O	35,20	28,00	23,80	28,70	29,30	37,10	39,50
Ca	30,40	21,60	1,90	20,00	20,70	29,50	27,20
Zn	2,00	20,5	35,60	26,20	24,30	1,90	1,90
Fe	23,20	25,70	34,30	22,20	24,60	23,40	24,50
L, мкм	20,00	70,00	150,00	63,30	63,30	23,30	10,00

где L, мкм – расстояние от линии соприкосновения таблеток до точки соответствующего спектрального анализа.

Данные МРСА по линии сканирования (рисунок 1), представленные на рисунке 3, подтверждают сделанные выше выводы о поведении элементов в процессе взаимодействия таблеток оксида кальция и феррита цинка. Дополнительно, отмечены повышенные содержания цинка и железа в приграничной с ферритом цинка зоне таблетки CaO.

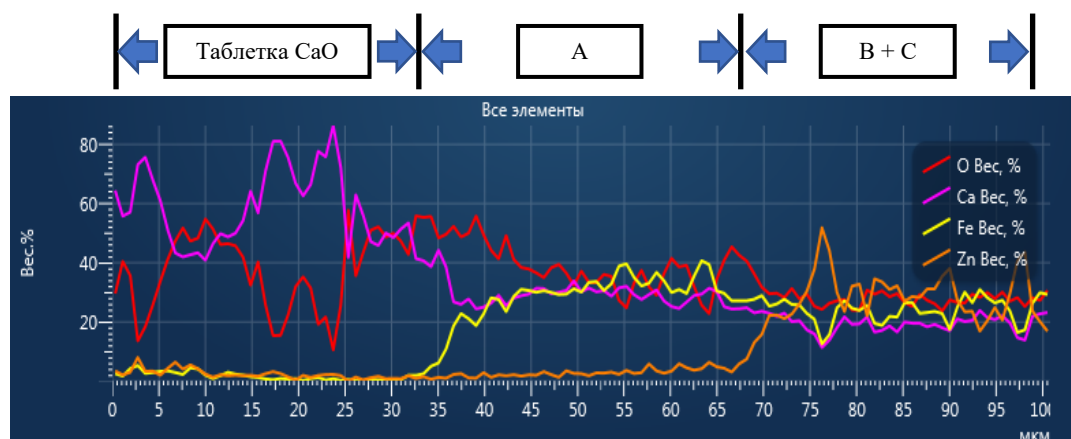


Рисунок 3 – Изменение массовых долей элементов по линии сканирования на рисунке 1, состав зон А, В+С соответствуют таковым на рисунке 4

В зоне А твердофазные обменные реакции (1) и (2) протекают наиболее полно, характерным для нее является низкое содержание оксида цинка, диффундирующего в зону В. Границей между зонами А и В как раз и является резкий подъем концентрации ZnO практически до 30%.

Зона В отличается значительно более высокой незавершенностью обменных твердофазных взаимодействий и нарастающей концентрацией оксида цинка.

В зоне С отсутствует оксид кальция, твердофазные взаимодействия находятся в зачаточном состоянии.

На основании выполненных исследований предложена схема диффузии элементов внутри таблетки феррита цинка в результате взаимодействия её с таблеткой оксида кальция (рисунок 4). Следствием этого взаимодействия является образование зональной структуры внутри таблетки $ZnFe_2O_4$.

Для подтверждения диффузионного характера взаимодействия в системе $CaO-ZnFe_2O_4$ были проведены кинетические исследования роста диффузионного слоя в зависимости от температуры и продолжительности отжига (рисунок 5).

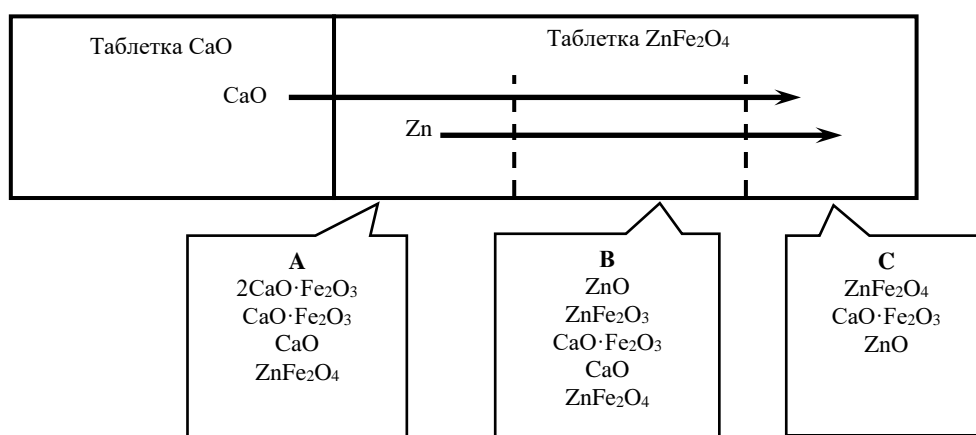


Рисунок 4 – Схема диффузии элементов при диффузионном отжиге таблеток $CaO - ZnFe_2O_4$ (1050°C, 4 часа)

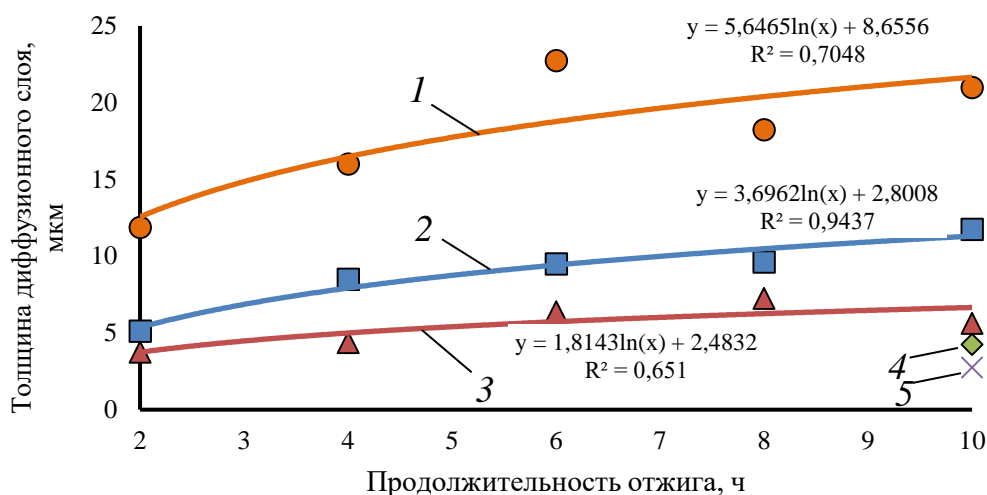


Рисунок 5 – Зависимость толщины диффузионного слоя от продолжительности и температуры отжига: 1100 °C (1), 1050 °C (2), 1000 °C (3), 950 °C (4), 900 °C (5)

Обработку кинетических данных проводили с использованием степенного уравнения вида:

$$\delta^m = k\tau, \quad (3)$$

где δ – толщина слоя продукта реакции, мкм;

τ – продолжительность эксперимента, ч,

в логарифмических координатах:

$$\lg \delta = \frac{1}{m} \lg \tau + \frac{1}{m} \lg k, \quad (4)$$

где m и k – константы.

Из наклона прямой в координатах $\lg \delta - \lg \tau$ рассчитывали коэффициент m степенного уравнения (3), который оказался близок к двум, что указывает на протекание взаимодействия в диффузионном режиме и для расчета константы скорости можно использовать параболическое уравнение при $m=2$ в координатах $\delta^2 - \tau$.

Экспериментальную энергию активации определяли по зависимости константы скорости от обратной температуры и ее величина оказалась высокой и равной 261 кДж/моль, что в совокупности с сделанным выводом о протекании процесса в диффузионной области позволяет предположить лимитирование всего процесса диффузией в твердой фазе.

Коэффициент диффузии оксида кальция в таблетку феррита цинка определяли по уравнению Фика

$$J_i = -D_i \frac{\Delta c_i}{\Delta x} = -D_i \frac{c_1 - c_2}{x_1 - x_2}, \quad (5)$$

где $c_1 - c_2$ – разность концентраций диффундирующего вещества, кг/м³;

$x_1 - x_2$ – длина пути диффузии, м.,

путем расчета потока диффузии CaO при температурах 900, 1000, 1050 и 1100 °C и продолжительности диффузионных отжигов 10 часов.

Количество продиффундировавшего оксида кальция рассчитывали из экспериментальных табличных данных изменений концентраций элементов (O, Ca, Fe, Zn) в диффузионном слое, пересчитывая их в рациональный состав соединений (CaO, CaFe₂O₄, ZnFe₂O₄, ZnO) в нем при помощи программы HSC – 9.0.

Результаты расчета коэффициента диффузии оксида кальция по уравнению (5) при 1100 °C:

Продолжительность отжига, с	36000
Площадь поверхности таблетки, м ²	1,33E-06

Удельный диффузионный поток, кг/м ² с	3,06E-07
Толщина диффузионного слоя, м	1,40E-05
Объем диффузионного слоя, м ³	1,86E-11
Концентрация СаО в диффузионном слое, кг/м ³	7,86E+02
Градиент концентрации СаО в дифф.слое, кг/м ⁴	5,61E+07
Коэффициент диффузии СаО в дифф.слое, м ² /с	5,44E-15

При других температурах коэффициент диффузии оказался равным:

t. °С	D. м ² /с
900	1,11E-16
1000	2,50E-16
1050	2,78E-15

Энергию активации диффузии рассчитывали из уравнения (6):

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E}{RT}, \quad (6)$$

где E – энергия активации диффузии, кДж/моль;

R – газовая постоянная, Дж/(кг·К);

T – абсолютная температура, °К;

D₀ – предэкспоненциальный множитель.

Её значение оказалось равным 271 кДж/моль и близким к рассчитанной ранее величине экспериментальной энергии активации суммарного процесса взаимодействия в системе СаО – ZnFe₂O₄. Это позволяет предположить, что процесс лимитируется диффузией оксида кальция в слое продуктов взаимодействия в указанной системе.

Из результатов настоящих исследований следует, что для обеспечения полноты вытеснения цинка из его феррита кальцием в промышленных условиях необходимо обеспечить высокоразвитую и плотную поверхность контакта между частицами феррита цинка и оксида кальция.

В четвертой главе представлены результаты разработки технологии переработки пылей ДСП в трубчатых печах.

Химизм процесса и характер поведения основного компонента пылей ДСП феррита цинка в процессе проковки освещены в ряде работ, указанных выше.

В работе отмечается, что степень разложения феррита цинка, скорость реакций, а, следовательно, производительность процесса определяются температурой процесса и расходом восстановителя. Оптимальной температурой считается 1000-1250 °С и расход восстановителя 200-300 кг/т.

Однако, в исследованиях по разложению феррита не уделяется внимания решению проблемы с пылевыносом в трубчатой вращающейся печи, который снижает извлечение цинка на гидрометаллургической стадии технологии и исключению использования восстановителя – кокса.

Ниже представлены результаты лабораторных опытов, цель которых состояла в следующем:

- разработать экологичную, безотходную технологию спекания пылей ДСП – отделение от цинка сопутствующего ценного компонента – свинца и исключением из технологии кокса;

- после выщелачивания цинка из спёка получить продукт, состоящий в основном из феррита кальция и пригодный для использования в качестве сырья для черной металлургии и цементной промышленности;

- диверсифицировать цинковое производство, наладив производство продукта высокой готовности - цинкового порошка.

Пыли ДСП состоят преимущественно из частиц размером ~10 мкм, имеют насыпной вес от 1,1 до 2,5 г/см³ и их можно перерабатывать во вращающейся печи только при условии их предварительной грануляции для минимизации пылевыноса.

Кроме того, грануляция будет обеспечивать более тесный контакт между частицами оксида кальция и феррита цинка, что необходимо согласно выводам, сделанным в главе 3.

В процессе разработки технологии изучен процесс подготовки материала к прокатке: смешение пылей ДСП с флюсующей добавкой и формирование гранул.

Цель данных исследований состоит в определении оптимальных параметров окатывания, с получением прочных гранул для минимизации потерь цинка из-за механического пылевыноса при прокатке, а также обеспечения тесного контакта между частицами оксида кальция и феррита цинка.

Для окатывания суммарное весовое количество извести составляло 45 % CaO по отношению к 100% пыли, содержащей 33,4% ZnFe₂O₄, что соответствует трехкратному избытку CaO необходимому по реакции (2) с ZnFe₂O₄. Указанное соотношение задано, исходя из данных, определенных при разработке технологии прокатки.

Окатывание проводили в тарельчатом грануляторе.

По окончании процесса окатывания выполнялась классификация гранул на лабораторных ситах, из полученной пробы отбирались гранулы диаметром 4-5 мм для тестирования на разрушение при сжатии. Тестирование выполнялось для части свежеекатанных гранул вышеуказанного размера, остальная часть пробы гранул подвергалась сушке в течение до 24 ч при температуре 23-25°C, по окончании сушки также отбирались гранулы и определялась их прочность на разрушение при сжатии.

В качестве связующих использованы такие известные добавки, как:

- лигносульфонат натрия;
- суспензия, содержащая сульфат кальция и гидросульфаты цинка;
- суспензия гидрата сульфата кальция.

Эффективным является использование органических связующих, таких как лигносульфонат натрия. В отличие от других связующих при прокатке ЛСТП выгорает в верхней зоне печи и не оказывает отрицательного влияния на процесс (разубоживание шихты, настыеобразование).

Получены результаты, представлены на рисунке 6.

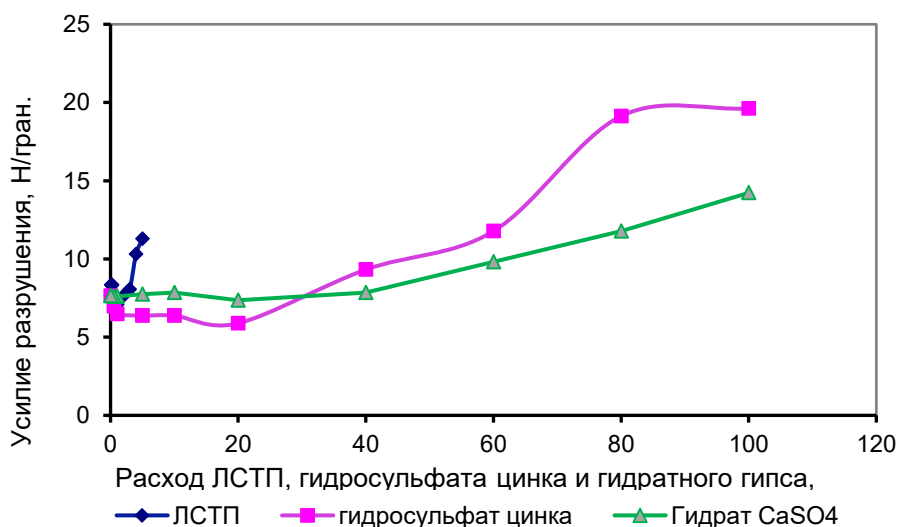


Рисунок 6 – Зависимость прочности гранул от расхода ЛСТП, суспензии гидросульфата цинка и гидрата сульфата кальция в суспензии

Из рисунка 6 следует, что добавка гидрата сульфата кальция эффективна, однако прочность окатышей (усилие для разрушения гранулы при сдавливании более 10 Н/гранулу), необходимая для предотвращения их разрушения в зоне сушки вельц-печи, достигается только при расходе более 60 кг/т. Для суспензии, содержащей сульфат кальция и гидросульфаты цинка – минимальный расход составляет 40 кг/т.

Высокий расход связующего приводит к разубоживанию шихты по содержанию цинка, а в случае использования суспензии гидросульфата цинка – насыщает ее сульфатами, что приведет, при пирометаллургической переработке, к повышению выбросов SO_2 и потребности к дополнительной очистке газов.

Из данных, приведенных на рисунке 7 следует, что гранулы (при использовании ЛСТ) в течение суток равномерно набирают прочность от 5-8 Н/гранулу до 40 Н/гранулу через 6 часов, и до 120 Н/гранулу через 24 часа. Материал по прочности соответствует требованиям спекания, т.к. не разрушается в печи.

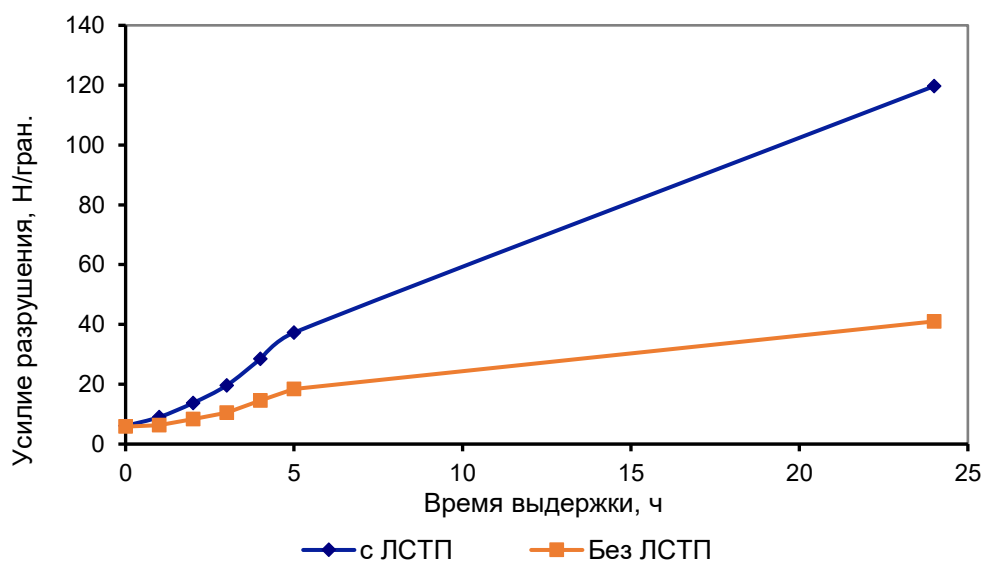


Рисунок 7 – Изменение прочности гранул в зависимости от времени при вводе добавки ЛСТП 5 кг/т шихты и без добавки

Без добавки связующего – при вылеживании окатышей в атмосферных условиях их прочность возрастает в 5-8 раз (до ~ 40 Н/гранулу через 24 часа).

Полученные результаты показывают, что для упрочнения гранул шихты на основе пылей ДСП с известью необходима технология окатывания с предварительным смешением шихты.

Эксперименты по спеканию пыли ДСП с оксидом кальция были выполнены в муфельной печи в атмосфере воздуха. Пыль ДСП и оксид кальция смешивали с добавкой оксида кальция от 10% до 45% к весу пыли ДСП.

Время выдержки при температурах 900 °С, 1000 °С и 1100 °С составляло 4 часа.

Выход спека составлял 74-76 % от исходной шихты (смеси пыли ДСП с оксидом кальция), его химический состав: Zn = 12-15 %, Pb = 0,27-0,3 %, Fe = 9,8-11,1%, CaO = 23,8-41,9%; SiO₂ = 7,0-7,2%; Cl = 0,01-0,2 %, F = 0,01-0,06%.

Возгоны содержали: Zn – 4-11 %, Pb – 28-34,5 %, Cl – 12-15 %, F – 0,25-1,8 %.

Степень отгонки свинца из пылей ДСП при температурах выше 900 °С составляет 81-89 %.

Отгонка свинца достигает значений 80-88 % при повышении температуры до 1000 °С. Для отгонки галогенов необходим нагрев свыше 900 °С. При этом остаточное содержание хлора и фтора в огарке составляет до 0,01 %.

На рисунках 8 и 9 показана зависимость изменения растворимости цинка от добавки оксида кальция к пыли ДСП и спекании при различных температурах. Показано, что растворимость цинка более 90% достигается за 4 ч.

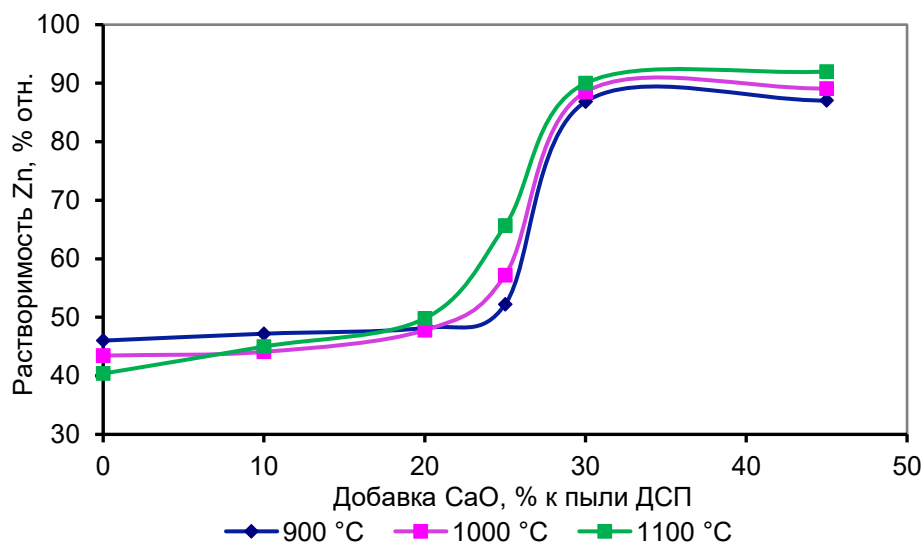


Рисунок 8 – Зависимость изменения растворимости цинка (степени разложения феррита цинка) от добавки извести к пыли ДСП при спекании в течение 4 часов

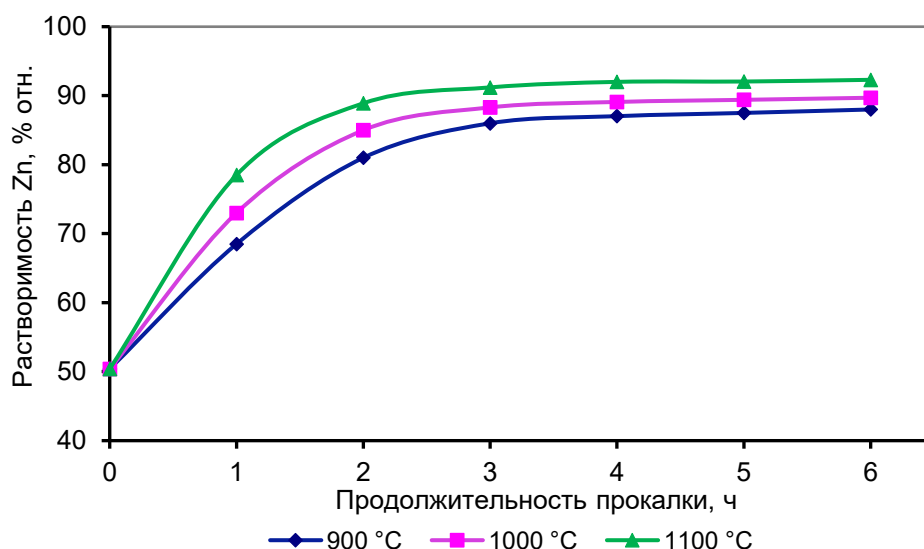


Рисунок 9 – Изменение растворимости цинка от времени и температуры при спекании пыли ДСП с добавкой оксида кальция 45 %

Из представленных данных следует, что при спекании пылей ДСП в течение 4 часов при различном весовом соотношении реагентов растворимость цинка в огарке заметно возрастает при добавлении оксида кальция более 30 %, при этом она достигает более 90 %.

Спекание пыли ДСП без добавки оксида кальция приводит к снижению растворимости цинка, с 50 до 40-44 % (рисунок 10), так как остающийся в пыли свободный оксид цинка связывается в феррит. С повышением температуры интенсивность ферритообразования возрастает.

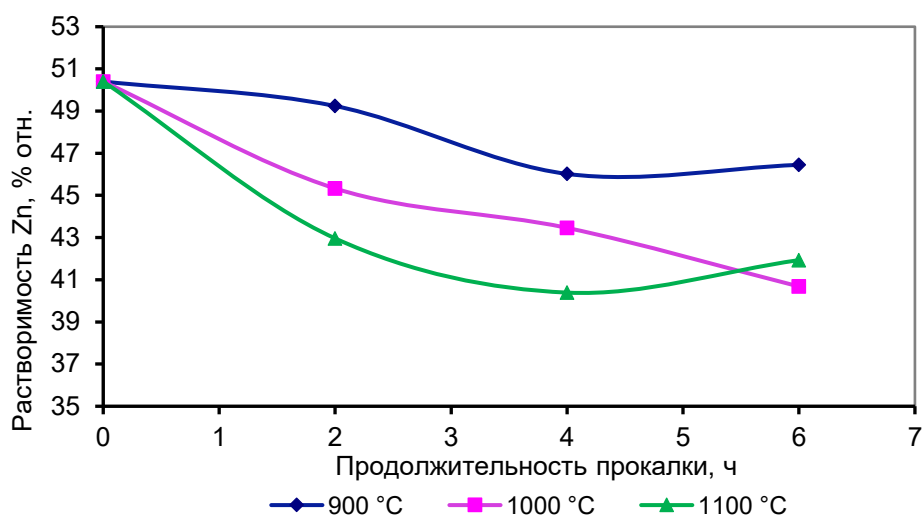


Рисунок 10 – Изменение растворимости цинка от времени и температуры при спекании пыли ДСП без добавки оксида кальция

В результате выполненных лабораторных исследований по спеканию пылей ДСП, содержащих 18 % цинка, с кальцийсодержащей добавкой, получены следующие параметры процесса, обеспечивающие растворимость цинка более 90%

- Температура – 1000-1100 °С.
- Продолжительность спекания – 3-4 часа.
- Добавка кальцийсодержащего флюса – не менее 30 % в пересчете на СаО.

Был выполнен рентгенофазовый анализ спека.

На рисунке 11 представлена зарегистрированная дифрактограмма образца спека пыли ДСП с оксидом кальция (при добавке его 45 % к пыли), а в таблице 4 – результаты количественной оценки фаз спека.

Таблица 4 – Фазовый состав образца спека, %

Фаза	ZnO	ZnFe ₂ O ₄	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	Ca ₂ SiO ₄	CaO
Содержание, %	16,1	4,2	18,7	19,0	24,7

После спекания пыли ДСП с оксидом кальция растворимость цинка увеличивается с 50,4 до 92,0 %, а содержание растворимого цинка повышается с 9,2% до 12,93 % (с учетом разубоживания спека при добавке СаО).

Основной фазой образца является двухкальциевый феррит. Это свидетельствует о том, что в процессе прокалики произошёл переход цинка из ферритной в оксидную форму.

Как следует из таблицы, свинец в процессе спекания пыли переходит в возгоны, хлор также удален из пыли до следов.

Проведенные исследования позволили теоретически и экспериментально проанализировать влияние различных факторов на процессы спекания пылей ДСП для увеличения растворимости цинка при последующей гидрометаллургической переработке, а также удаления галогенидов и свинца при температурах 800-1000 °С.

Термодинамическими расчётами в системе ZnFe₂O₄–СаО установлено:

- 92 % цинка в феррите цинка при температурах 1000-1100 °С в равновесном состоянии переходит в оксидную форму при трёхкратном мольном избытке оксида кальция.
- при спекании пыли ДСП термодинамически возможно удаление свинца и хлора до следов;
- добавка СаО не оказывает влияния на отгонку свинца.

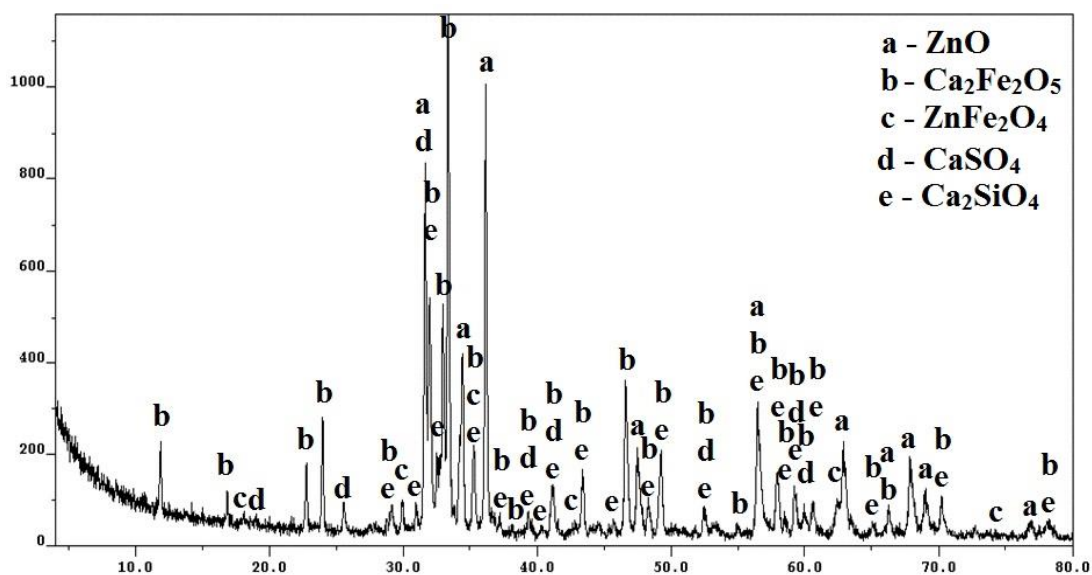


Рисунок 11 – Дифрактограмма образца спека

Лабораторные эксперименты показали:

- степень разложения $ZnFe_2O_4$ при температурах 900-1000 °С меньше равновесной и составляет 86-92%;
- при спекании в возгоны переходит: 93,8% свинца, 93,7% хлора и 89,7% фтора;
- время спекания - 4 ч.

Из полученных в проведенном исследовании данных вытекают следующие рекомендации для проведения пилотных и полупромышленных промышленных испытаний по спеканию пылей ДСП:

- для удаления основного количества свинца, хлора, фтора и более полного перехода цинка в растворимую форму для спекания пыли необходима температура 1000-1100 °С, а процесс проводить в течении 4 часов.
- расход извести должен составлять 30-45 %;
- увеличение количества извести будет способствовать более полному переходу цинка в растворимую форму и, следовательно, уменьшению потерь цинка с кеком.

Проведенные исследования показали, что использованный процесс спекания можно применять для перевода цинка из феррита в растворимую оксидную форму. В результате прокалки могут быть получены промежуточные продукты для извлечения цинка (спек) и свинца (возгоны). После выщелачивания цинка возможно получение железосодержащего продукта, который может быть использован в черной металлургии или цементной промышленности.

Предлагаемый процесс по сравнению с известной технологией вельцевания, где в качестве восстановителя используется кокс, а в возгоны кроме галогенидов и свинца, также переходит цинк, имеет следующие преимущества:

- количество цинка в шихте практически не изменяется в течение всего процесса (цинк остается в спеке);
- в печи протекает процесс, в ходе которого оксид цинка в ферритной структуре замещается CaO с образованием стабильного $Ca_2Fe_2O_5$;
- исключается вторая стадия вельцевания, необходимая для очистки от галогенидов оксида цинка, поступающего на выщелачивание;

- процесс протекает при более низкой температуре (1000 °С) по сравнению с известной технологией (1250 °С);
- упрощается система очистки газов от пыли (выход возгонов сокращается в 6-8 раз);
- образующиеся возгоны имеют высокое содержание свинца (28-45 %) и могут непосредственно направляться в свинцовое производство.

В пятой главе приведены результаты исследований по щелочному выщелачиванию спека.

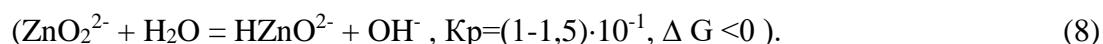
Исследования фазового состава спека показали, что он состоит преимущественно из феррита кальция, оксида цинка и твердого раствора не до конца прореагировавших феррита цинка и оксида кальция. Добавление избытка оксида кальция к исходной пробе и спекание полученной смеси на воздухе, приводит, согласно тройной диаграмме состояния CaO-ZnO-FeO_x, к образованию ферритов кальция Ca₂Fe₂O₅ из CaFe₂O₄, что подтверждается рентгеноструктурными исследованиями. Феррит цинка (ZnFe₂O₄) спекается с CaO с образованием смешанного феррита (Zn, Ca, Fe)Fe₂O₄ переменного состава с кинетическими особенностями протекания реакции, характером взаимодействия (твердофазный синтез) и диффузионными процессами встречного переноса реагирующих веществ. Обнаруженные микронеоднородности частиц состава (Zn, Ca, Fe)Fe₂O₄ с областями, обогащенными по содержанию цинка, свидетельствуют о протекании встречных диффузионных процессов внутри зерен спеченного феррита и начале процесса зарождения фазы оксида цинка.

В программной среде HSC 5.0 (на основании существующей базы данных) рассчитаны константы равновесия (K_p) и изменения энергии Гиббса (ΔG) ряда реакций взаимодействия оксида цинка в растворе NaOH с образованием цинкат-ионов и гидроксида цинка.

Результаты расчетов показывают, что оксид цинка в воде не растворим, а с увеличением pH раствора сначала протекает реакция образования нерастворимого гидроксида цинка. В свою очередь, гидроксид при взаимодействии с гидратированными молекулами NaOH в щелочной среде растворяется с образованием цинкат-ионов



и далее, в водной среде – цинкат-ион гидролизует, образуя гидроксокатион



При pH от 13 до 14, основные формы гидроксокомплексов в системе [Zn(OH)₄]²⁻ и ZnO₂²⁻. Все промежуточные формы гидроксо соединений цинка полностью растворяются при pH = 14, повышая, тем самым, концентрацию цинка в растворе.

Кальций присутствует в виде нерастворимого в щелочи феррита (Ca₂Fe₂O₅), силиката и сульфида. Свинец представлен оксидной фазой PbO, амфотерный характер которого предполагает беспрепятственное его растворение. Суммарная концентрация (по результатам элементного анализа) железа, кальция и свинца составляет до 12%. В растворе в виде примесей будут обнаруживаться ионы свинца и золь силиката натрия.

Результаты проведенных термодинамических расчетов были подтверждены экспериментально. Абсолютная средняя ошибка между экспериментальными значениями и теоретически рассчитанными значениями составляет 3,4 %. Таким образом, термодинамическая математическая модель верна, когда концентрация щелочи находится в диапазоне от 100 до 400 г/дм³.

Для разработки технологии щелочного селективного извлечения цинка из спека исследованы термодинамические характеристики поведения некоторых компонентов, присутствующих в указанном продукте (свинца и железа), в щелочных средах, посредством расчета и построения диаграмм Пурбэ (рисунки 12-14).

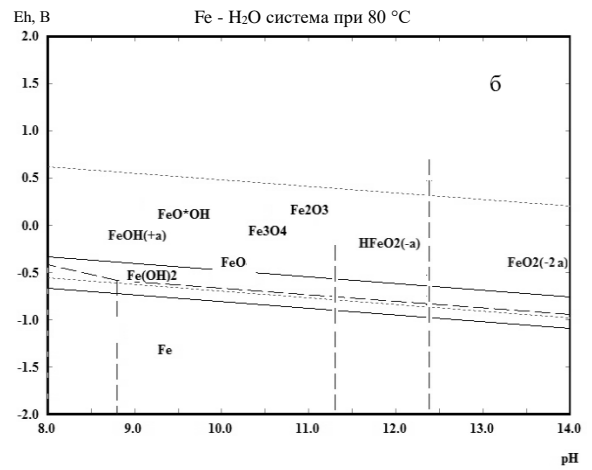
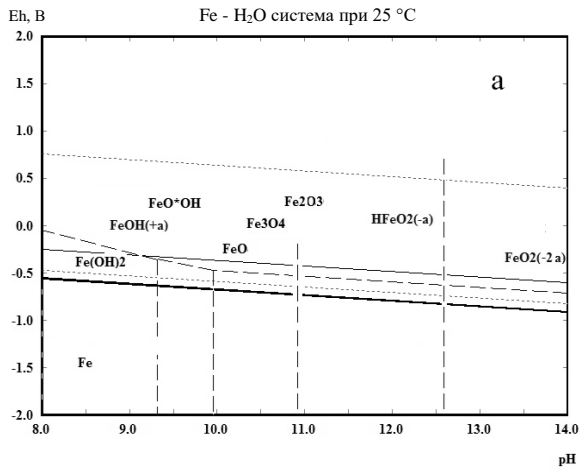


Рисунок 12 – Диаграмма Е-рН для системы Fe-H₂O при 25 °С (а) и 80°С (б)

Построенные диаграммы равновесия систем Fe-H₂O, Pb-H₂O, Zn-Pb-H₂O, в координатах Eh-pH для области значений pH, соответствующей щелочным средам (от 8 до 14 ед.) показали:

- Наличие гидроксокомплексов ионов металлов (Zn, Pb) в равновесном состоянии с соответствующими твердыми фазами (металлом и нерастворимым гидроксидом).

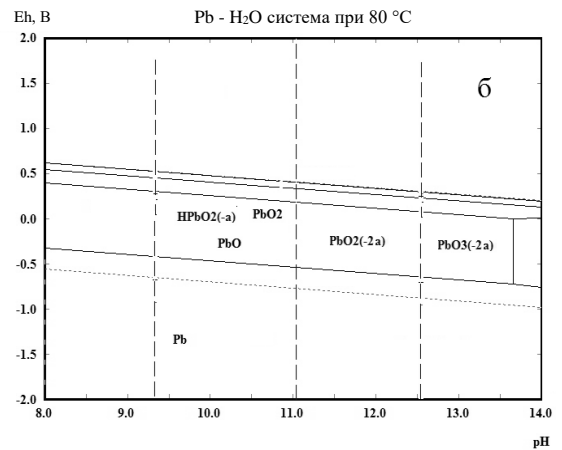
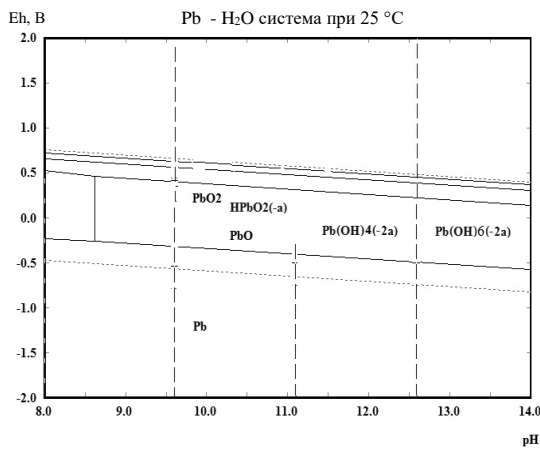


Рисунок 13 – Диаграмма Е-рН для системы Pb-H₂O при 25 °С (а) и 80 °С (б)

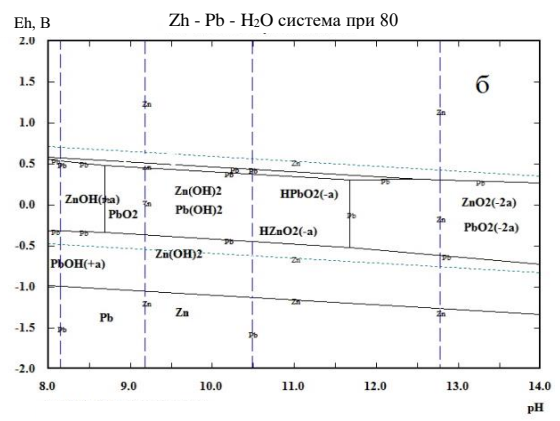
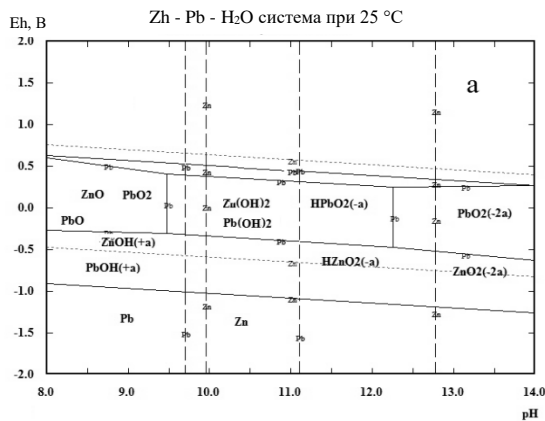


Рисунок 14 – Диаграмма Е-рН для системы Zn-Pb-H₂O при 25 °С (а) и 80 °С (б)

- Смещение равновесия в сторону образования гидроксокомплексов и гидроксоанионов металлов при увеличении температуры среды и ее pH. При этом растворимость пюльбита свинца при нагреве раствора до 80 °С достигает 140 мг/дм³.

- Растворимость соединений железа в виде гидроксокатиона $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$ весьма невелика (0,88-0,90 г/дм³), на диаграмме практически все виды соединений железа формируют твердые фазы, не взаимодействующие с водой. Повышение температуры до 80 °С не меняет равновесий в системе Fe-H₂O в щелочной среде. Малая растворимость всех соединений железа в щелочной среде, положение их на диаграмме, определяемое только диапазоном pH, позволяет предполагать отсутствие ионов железа в любой форме в растворах выщелачивания.

Проведено исследование по определению оптимальных режимов выщелачивания спека пылей ДСП с известняком, обеспечивающих количественное извлечение цинка в раствор.

Установлено, что оптимальной температурой выщелачивания является 90°С: наиболее высокие степени извлечения цинка в раствор (87,5 и 89,6 %) достигнуты при Ж:Т = 9 и концентрациях 7 и 9 моль/дм³ NaOH (Рисунок 15). Более низкое извлечение (84,9 %) получено при Ж:Т = 7 и концентрации 9 моль/дм³ NaOH. Концентрация цинка в фильтрате при указанных условиях находится в пределах 13,1–16,3 г/дм³.

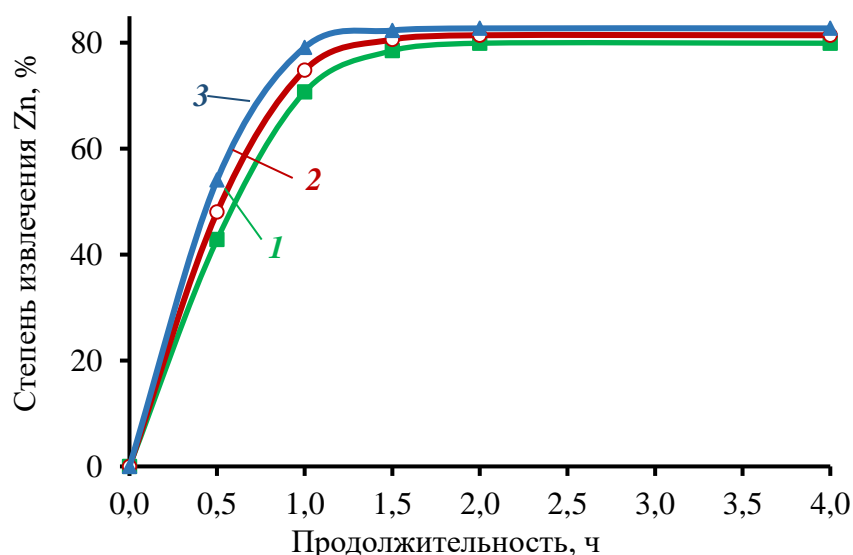


Рисунок 15 – Зависимости степени извлечения цинка от продолжительности щелочного выщелачивания при различных температурах, °С: 70 (1), 80 (2), 90 (3)

Методом многомерного регрессионного анализа и компьютерным моделированием с использованием стандартных программных пакетов “Excel”, “Mathcad”, “Maple”, “Statistica” выведены регрессионные уравнения – полиномы первой и второй степеней (2D–5D), отражающие зависимость растворения цинка (Y_i) от величины параметров (X_j) процесса. Уравнение 5D (9), описывает влияние четырех параметров X_1 – X_4 ($X_1 = 5$ –9 – отношение Ж:Т; $X_2 = 5$ –9 – концентрация гидроксида натрия, моль/дм³; $X_3 \cdot 10^{-1} = 7$ –9, °С – температура процесса; $X_4 = 0,5$ –2,5 час – продолжительность выщелачивания) на величину растворения цинка, что позволяет минимизировать количество установочных опытов при определении оптимальных технологических параметров при разработке систем для эффективного управления и автоматизации исследованной гидromеталлургической технологии.

$$Y_{Zn} \cdot 10^{-1} \text{ (1,2,3,4)} = Y_{5D} = f(X_1, X_2, X_3 \cdot 10^{-1}, X_4) = 9,103 + 0,318X_1X_2 - 0,151X_1X_3 + 0,05X_2X_3 + 0,56X_3X_4 - 0,08X_1^2 - 0,201X_2^2 - 0,009X_3^2 - 1,071X_4^2; R_{(1,2,3,4)}^2 = 0,999. \quad (9)$$

Для проверки адекватности полиномиального уравнения 5D для функции $Y_{Zn(1,2,3,4)}$ провели дополнительные эксперименты по выщелачиванию цинка с не использованными ранее значениями исследованных технологических параметров процесса. Полученные экспериментальные значения величины извлечения цинка в раствор сравнили с величинами, рассчитанными по уравнению $Y_{Zn(1,2,3,4)} = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$ (таблица 5).

Выявленные средние расхождения между экспериментальными и рассчитанными значениями степени выщелачивания цинка не превышают 5 %. Наибольшие расхождения от величины опытных значений переменной $Y_{Zn(1,2,3,4)} = f(X_1, X_2, X_3, X_4)$ выявлены для граничных значений в исследованных интервалах параметров X_1 – X_4 .

Таблица 5 – Экспериментальные и расчётные значения степени выщелачивания цинка в жидкую фазу

X_1	X_2 , моль/дм ³	$X_3 \cdot 10^{-1}$, °C	X_4 , час	$Y_{Zn} \cdot 10^{-1}$, %		$\Delta Y_{Zn}/Y_{Zn(экс)}$, %
				Опытные	Расчётные	
4,5	9	9	2	6,852	7,082	3,4
8,5				8,633	8,935	3,5
9	4,5	9	2	6,414	6,293	1,9
	8,5			9,238	9,089	1,6
	9	4,5	0,3	8,724	8,583	1,6
		8,5		8,648	8,959	3,6
	9	9	0,3	4,432	4,606	3,9
			1,8	8,964	8,792	1,9

Построены графики поверхностей в координатах “извлечение цинка $Y_{(i,j)}$ — от значений технологических параметров $f(X_i, X_j)$ ” (рисунок 16), которые по форме представляют собой гиперболические параболоиды, полученные перемещением параболы в трехмерном пространстве. Установлено, что максимумы извлечений цинка $Y_{Zn(i)}$ для функций 2D зафиксированы при следующих значениях: отношение Т:Ж $X_{1,опт} = 9$; концентрация щелочи $X_{2,опт} = 8,3$, моль/дм³; температура $X_{3,опт} \cdot 10^{-1} = 9$, °C; продолжительность выщелачивания $X_{4,опт} = 2,4$, час. Данные оптимальные значения могут быть рекомендованы в качестве технологических параметров для максимального извлечения Zn.

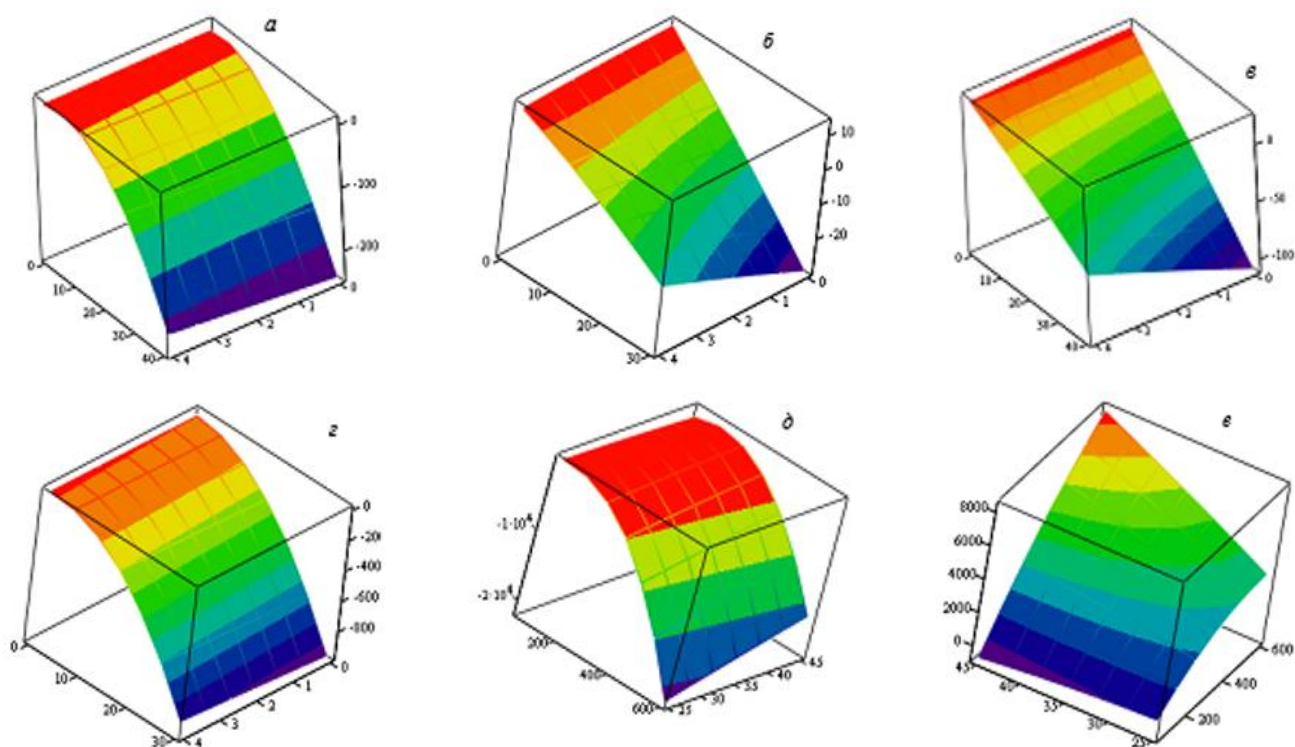


Рисунок 16 – Зависимость величины функций 3D: $Y_{(i,j)} = f(X_i, X_j)$, от значений параметров X_i, X_j : 1,2 (а); 1,3 (б); 1,4 (в); 2,3 (г); 2,4 (д); 3,4 (е)

Согласно теории выщелачивания, при гетерогенном взаимодействии растворенных реагентов с твердым веществом различают следующие стадии: внешне- и внутри-диффузионный перенос растворенных реагента и продукта реакции через слой жидкости или твердого продукта реакции, примыкающих к поверхности твердой частицы; химическую реакцию на поверхности выщелачиваемого вещества. Согласно использованной методике «начальных скоростей», которая позволяет не учитывать изменение поверхности частиц в навеске продукта и плотность оболочки продукта реакции в случае его образования, а также обеспечивает достаточный избыток реагента, используемого для выщелачивания, обрабатывали экспериментальные данные в системах уравнений, описывающих внешне- и внутри-диффузионные механизмы процесса растворения. При постоянном соотношении Ж:Т = 9 исследовано влияние концентрации щелочи (C_0), интенсивности активации пульпы (V) и температуры (T) на выщелачивание цинка. При увеличении концентрации щелочи, интенсивности перемешивания пульпы и температуры скорость растворения цинка возрастает (рисунок 17).

Внешне-диффузионный механизм растворения цинка подтверждает прямолинейная зависимость, полученная в координатах « $\lg \dot{a} / \Delta t - \lg C_0$ » (рисунок 18).

Рассчитана экспериментальная энергия активации при взаимодиффузии молекул щелочи и цинка из раствора к дисперсной фазе через жидкий слой на поверхности частиц в исследуемой системе, равная $E = 12,44$ кДж/моль, которая характерна для внешне-диффузионного взаимодействия (рисунок 19).

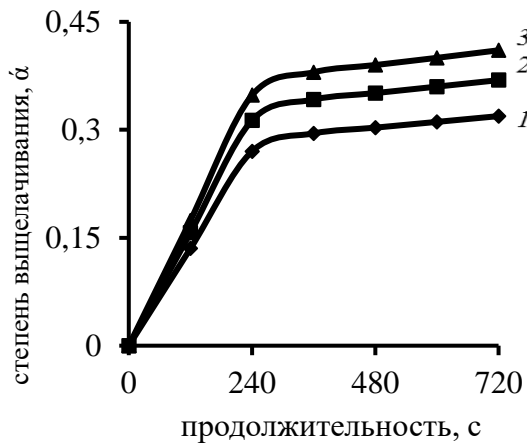


Рисунок 17 – Кинетические кривые выщелачивания цинка едким натром. NaOH, моль/дм³: 5 (1); 7 (2); 9 (3). $V = 20 \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}$; $T = 363 \text{ К}$

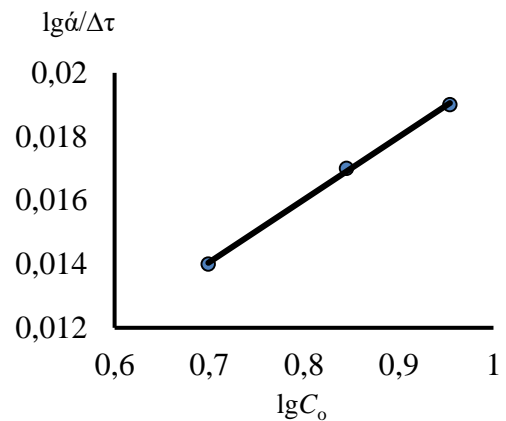


Рисунок 18 – Зависимость скорости выщелачивания цинка ($\lg \dot{\alpha} / \Delta \tau$) от концентрации щелочи (C_0). $V = 20 \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}$; $T = 363 \text{ К}$

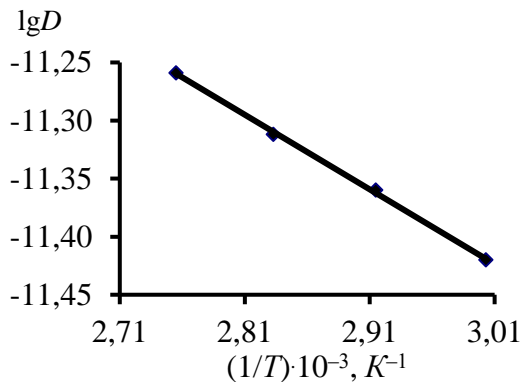


Рисунок 19 – Зависимость логарифма коэффициента диффузии $\lg D$ от обратной температуры $1/T$ при выщелачивании цинка из спека по внешне-диффузионному механизму.
 $\text{tg} \dot{\alpha} = 0,6429 \cdot 10^3$; $E = 1,244 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}$
 $D_0 = 1,12 \cdot 10^{-8} \text{ дм}^2/(\text{г-ион}) \cdot \text{с}$

В ходе проведенных исследований установлено, что степень выщелачивания цинка ($\dot{\alpha}$) из спека (рисунок 20,) возрастает по мере увеличения исходного количества цинка (Q_0).

Количество металла в растворе (Q) определяется объемной концентрацией твердой фазы (S/V), когда при постоянном объеме пульпы количество растворенного цинка пропорционально площади твердой фазы (S) (рисунок 21).

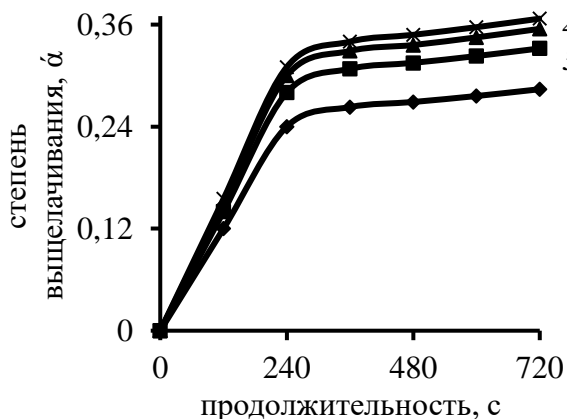


Рисунок 20 – Кинетические кривые выщелачивания цинка едким натром при кинетическом механизме. Q_0 , г-ион: 0,091 (1); 0,114 (2); 0,159 (3); 0,205 (4). $9,2 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaOH}$; $V = 20 \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}$, $T = 333 \text{ К}$

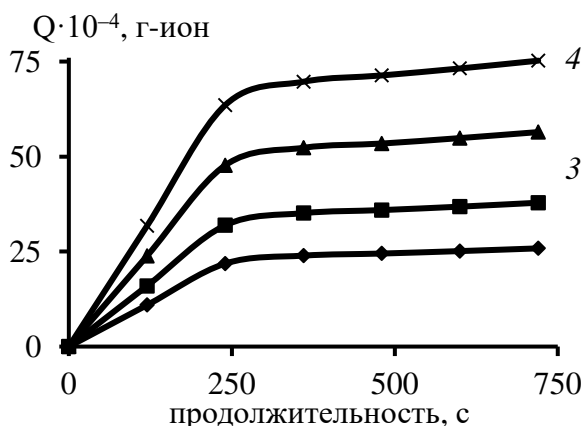


Рисунок 21 – Зависимость количества растворенного цинка от продолжительности процесса при кинетическом механизме. S , дм²: 547 (1); 684 (2); 957 (3); 1231 (4). 9,2 моль/дм³ NaOH; $T = 333$ К; $V = 20$ рад·с⁻¹

Скорости выщелачивания ($d\dot{a}/dt$) и увеличения количества цинка в растворе (dQ/dt) для начальных участков кинетических кривых ($\dot{a} \leq 0,3$) $d\dot{a}/dt = (1,0-1,29) \cdot 10^{-3}$ с⁻¹, $dQ/dt = (0,9-2,65) \cdot 10^{-4}$ г-ион·с⁻¹, превышают на порядок аналогичные показатели по мере увеличения продолжительности процесса ($\dot{a} > 0,3$), а именно:

$$d\dot{a}/dt = (0,9-1,19) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}, dQ/dt = (0,8-2,4) \cdot 10^{-5} \text{ г-ион} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Степень выщелачивания цинка (\dot{a}) из спека возрастает по мере увеличения температуры процесса в интервале 333–363 К (рисунок 22). Скорость растворения цинка ($d\dot{a}/dt$) для начальных участков кинетических кривых ($\dot{a} \leq 0,3$) $d\dot{a}/dt = (1,3-3,0) \cdot 10^{-3}$ с⁻¹, на порядок превышает аналогичные показатели по мере увеличения продолжительности процесса ($\dot{a} > 0,3$), а именно: $d\dot{a}/dt = (1,19-2,77) \cdot 10^{-4}$ с⁻¹.

Графический способ определения значений удельной скорости выщелачивания цинка из спека ($v_{уд}$) в зависимости от температуры сводится к построению прямолинейных зависимостей в координатах « $dQ/dS - \tau$ », тангенс угла наклона которых соответствует $\text{tg}\varphi = dQ/dS \cdot \tau = v_{уд}$ (рисунок 23). Удельная скорость растворения цинка возрастает в диапазоне $(2,15-5,0) \cdot 10^{-7}$ г-ион/дм²·с ($\dot{a} \leq 0,3$) и $(1,98-4,6) \cdot 10^{-8}$ г-ион/дм²·с ($\dot{a} > 0,3$) при увеличении значений температуры $T = 333-363$ К. Константа скорости реакции растворения цинка возрастает $k = (1,26 - 4,34) \cdot 10^{-6}$ дм/с.

Для вычисления энергии активации процесса выщелачивания цинка из спека определяют тангенс угла наклона линейной зависимости, построенной в координатах « $\ln k - 1/T$ », который равен $\text{tg}\gamma = 5 \cdot 10^3$ (рисунок 24). Значение энергии активации равняется: $E = R \text{tg}\gamma = 8,314 \cdot 5 \cdot 10^3 = 4,168 \cdot 10^4$ Дж/моль, что по данному показателю соответствует протеканию процесса растворения цинка из спека в кинетической области.

Полученные сведения о кинетике выщелачивания цинка из спека позволяют определить пути интенсификации процесса, предусматривающие:

- дополнительное измельчение твердой фазы;
- периодическое или непрерывное активирование поверхности частиц дисперсной фазы в процессе выщелачивания для снятия пленки побочных продуктов;
- повышение температуры пульпы.

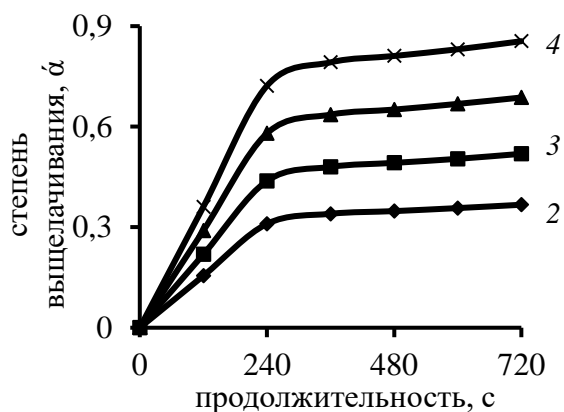


Рисунок 22 – Кинетические кривые выщелачивания цинка едким натром при кинетическом механизме.
 T , К: 333 (1); 343 (2); 353 (3); 363 (4).
 $9,2 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaOH}$; $V = 20 \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}$,
 $S = 1231 \text{ дм}^2$

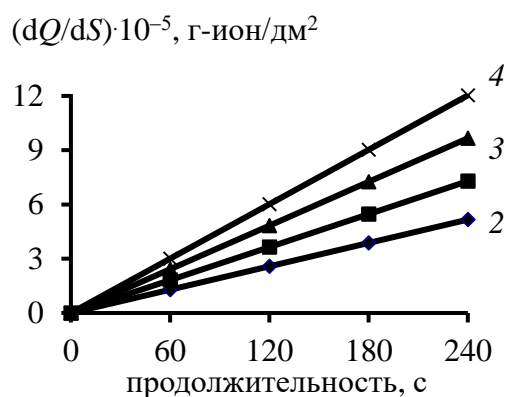


Рисунок 23 – Зависимость параметра dQ/dS от T и продолжительности при кинетическом механизме растворения цинка
 T , К: 333 (1); 343 (2); 353 (3); 363 (4).
 $9,2 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaOH}$; $S = 1231 \text{ дм}^2$;
 $V = 20 \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}$

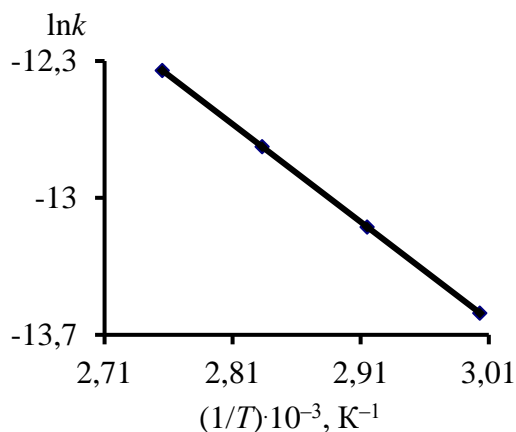
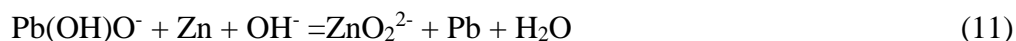
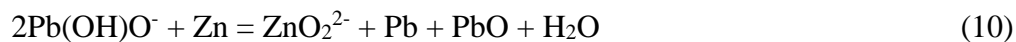


Рисунок 24 – Зависимость логарифма константы скорости реакции $\ln k$ от обратной температуры $1/T$ при выщелачивании цинка из спека при кинетическом механизме
 $\text{tg} \gamma = 5,0 \cdot 10^3$; $E = 4,157 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}$;
 $k_0 = 4,168 \text{ дм/с}$

В шестой главе приведены результаты цементационной очистки цинкатных растворов от примесей цинковым порошком. Особенностью химического состава растворов выщелачивания является незначительное содержание свинца в растворе.

В программной среде HSC 5.1 (на основании существующей базы данных версии) рассчитаны энергии Гиббса реакций взаимодействия плюмбат-иона с металлическим цинком в растворе NaOH с образованием цинкат-иона и цементного свинца в виде металла и оксида.



Результаты расчета по представленным реакциям 10 и 11 приведены на рисунке 25.

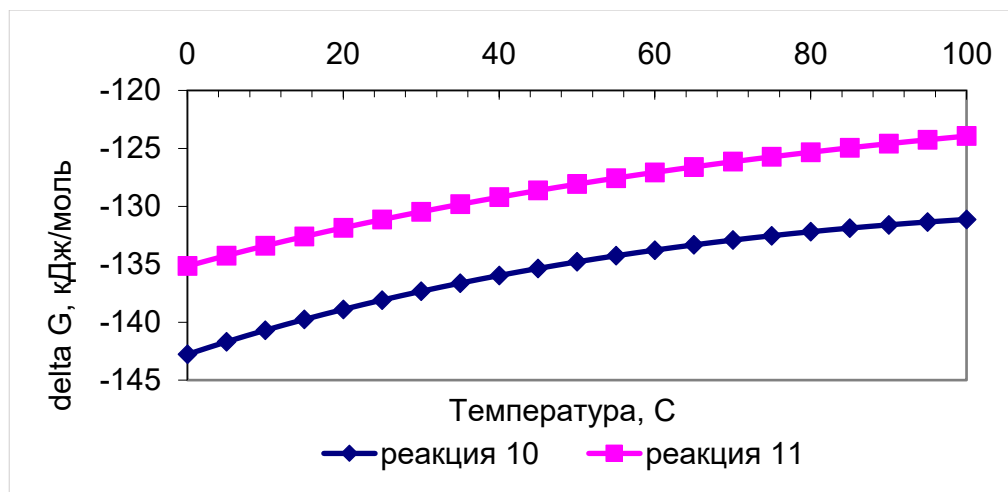


Рисунок 25 – Температурная зависимость изобарно-изотермических потенциалов реакций восстановления свинца цинком в щелочных растворах

Результаты расчетов, приведенные на рисунке 25 показывают, что металлический цинк хорошо восстанавливает свинец с переводом его в металл и оксид, причем реакция 10 имеет большую вероятность в слабощелочной среде. При наличии достаточной концентрации гидроксид-ионов в воде проходит реакция 11. Имеет место зависимость констант равновесия реакций от температуры – с ее ростом (от 20 до 80 °С) значения K_p снижаются от $5,7 \times 10^{24}$ до $3,6 \times 10^{19}$ (для реакции 10), соответственно от $3,1 \times 10^{23}$ до $3,5 \times 10^{18}$ для реакции 11. Несмотря на температурную зависимость, константы равновесия остаются достаточно высокими и практически не лимитируют прохождение процесса.

Выполнено лабораторное исследование по моделированию цементационной очистки цинкатного раствора. Цель работы состояла в определении степени осаждения свинца, требуемого расхода цинковой пыли, определении необходимости двухстадийной очистки.

Эксперимент выполнен со следующими параметрами:

- Расход цинковой пыли – 2 г/дм³;
- Продолжительность агитации – 80 мин (образцы растворов отбирались через 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80 минут);
- Температура – 60 и 75 °С.

Результаты выполненного лабораторного исследования представлены на рисунке 26.

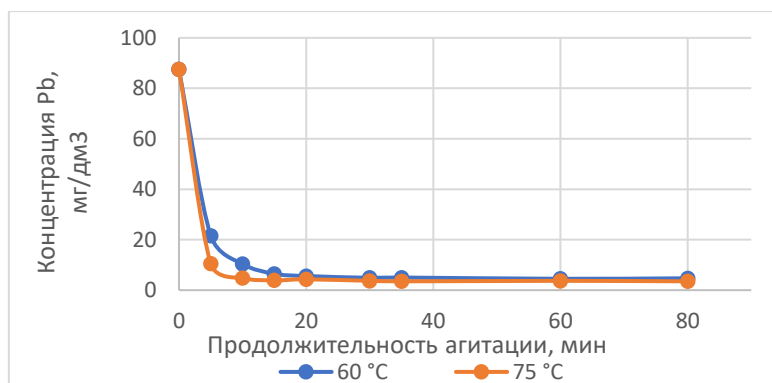


Рисунок 26 – Зависимости содержания свинца в растворе от продолжительности агитации и температуры

Из полученных результатов эксперимента определено, что:

- Концентрация свинца резко снижается в первые 10 минут агитации при температуре 75 °С и в первые 20 минут при температуре 60 °С, дальнейшее снижение незначительно.
- Обратное растворение цементного осадка на протяжении всего времени выполнения эксперимента не наблюдается.
- Степень очистки раствора от свинца составила 95% при температуре 60 °С и 96% при температуре 75 °С.
- Повышение температуры процесса цементации позволило увеличить скорость протекания процесса.

Проведенные исследования по цементации свинца показали, что закономерности осаждения последнего из цинкатных растворов, расходы реагентов, практически не отличаются от таковых при цементации примесей цинковым порошком из сернокислых растворов.

В седьмой главе исследованы процессы электроэкстракции цинка из цинкатных растворов, определены параметры электроэкстракции и качественная оценка получаемого катодного осадка.

Электроэкстракцию цинка из щелочного цинкатного раствора можно рассматривать как процесс с разрядом на катоде комплексного иона цинка:



Побочный процесс:



Благодаря указанной реакции, происходит осаждение металлического цинка на катоде в виде губки.

Соответственно, анодный процесс (при электроэкстракции с нерастворимым анодом) будет



Особенностью катодного процесса при электроэкстракции щелочных цинкатных растворов является образование губчатого и порошкообразного осадка практически во всем диапазоне технически приемлемых параметров процесса.

Проведены исследования по электроэкстракции цинка из модельного щелочного раствора с концентрациями 200, 250 и 300 г/дм³ NaOH. Содержание Zn в электролитах составляло 10, 30, и 50 г/дм³. Плотность тока – 1500, 2000 и 2500 А/м².

При повышении концентрации цинка в электролите значения выхода по току возрастают (рисунок 27). При повышении концентрации NaOH в электролите уменьшается выход по току, что может быть связано с диффузными затруднениями для разряда цинкат-ионов (рисунок 28).

На рисунке 29 представлен график зависимости выхода по току от плотности тока на катоде. При ее повышении увеличивается выход по току. При этом необходимо учитывать, что диапазон плотностей тока в эксперименте ниже критического. При увеличении плотности тока более 2500 А/м² выход по току снижается. Таким образом, изменение выхода по току в зависимости от плотности тока имеет экстремальный характер.

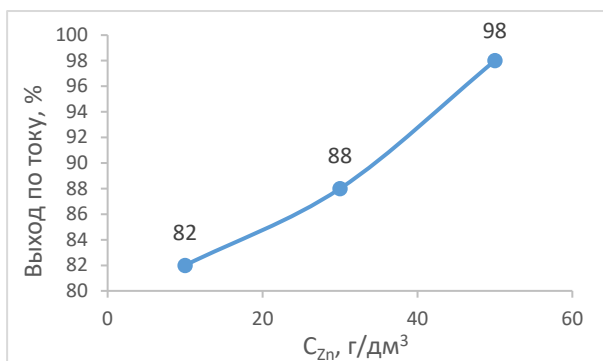


Рисунок 27 – Влияние концентрации Zn на выход по току

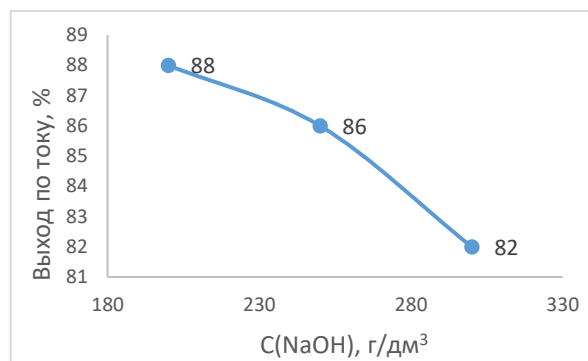


Рисунок 28 – Влияние концентрации NaOH на выход по току (при концентрации цинка в растворе 30 г/дм³)

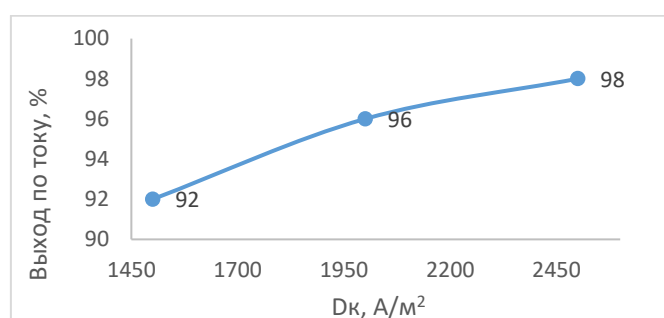


Рисунок 29 – Влияние плотности тока на выход по току

Порошки цинка, осажденные из модельного раствора (рисунок 30), были проанализированы на растровом электронном микроскопе. Морфологический анализ показал, что осадки имеют дендритную форму частиц размером от 0,02 до 0,9 мм.

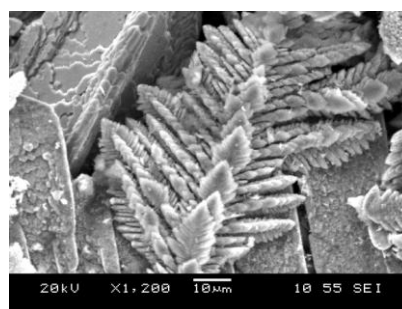
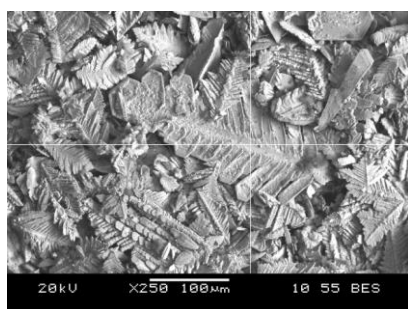


Рисунок 30 – Микрофотографии с характерными формами частиц полученных порошков, выполненные на растровом электронном микроскопе

В лабораторных условиях исследовано влияние основных параметров электроэкстракции цинка из щелочного цинкатного раствора, таких как концентрация цинка (начальная и конечная), плотность тока, температура на характеристики цинкового порошка.

Установлено, что оптимальный диапазон плотности тока для электроэкстракции щелочных цинкатных растворов с получением порошкообразного продукта, составляет от 1000 до 2000 А/м².

При этом начальная концентрация цинка определяется возможностями технологии получения раствора посредством растворения соединений цинка из сырья в NaOH.

Для практически получаемых концентраций цинка в щелочных растворах (до 50 г/л) и плотностей тока 1000-2000 А/м² выход цинка по току получается высокий (более 90 %), а расход энергии менее 3500 кВт×ч/т при концентрациях цинка выше 15 г/дм³.

Показано влияние температуры на процесс электроэкстракции, выразившееся в снижении электрического сопротивления раствора (и напряжения на ванне) при повышении температуры от 20-35 до 65-75 °С. Так, напряжение на ванне снизилось на 0,2-0,3 В при токовых нагрузках 500 А/м², на 1,22 В при 2000 А/м² и на 1,7 В – при 4000 А/м².

Помимо определения выхода цинка по току и удельного расхода электроэнергии, при исследованиях на укрупненной электролизной ячейке выполнена качественная оценка получаемого катодного осадка (по видимым размерам кристаллов). В частности, обнаружено, что крупность кристаллов возрастает:

- при повышении концентрации цинка в электролите.
- при снижении плотности тока.
- при повышении температуры электролита.

При проведении исследований установлено влияние свинца на форму и размер частиц. Исследование цинковых порошков, полученных при электроэкстракции из очищенных и не очищенных от свинца растворов (в последних содержание свинца составляет 0,080-0,140 г/дм³), проведено с использованием растрового электронного микроскопа TESCAN VEGA 3SBH с микронзондированием, позволяющим определить элементарный состав частиц.

Из приведенных данных следует, что при электроэкстракции цинка растворов, содержащих 2-5 мг/дм³ свинца, частицы порошка имеют древовидную форму, крупность цинкового порошка составляет 25-46 мкм (рисунок 31).

При электроэкстракции цинка из растворов, содержащих 80-140 мг/дм³ свинца (растворы, для которых не проводилась цементационная очистка) цинковые порошки имеют форму сросшихся шарообразных частиц, состоящих из пластин толщиной 0,5-2 мкм и размерами 2-5 мкм. Общий размер глобул не превышает 30 мкм, а более 90 % имеют размеры не более 15-20 мкм (рисунок 32).

В отдельных частицах «свинцового» цинкового порошка характерной глобулярной формы, по данным зондирования энергодисперсионным микроанализатором Bruker, обнаружено до 8,2 % свинца.

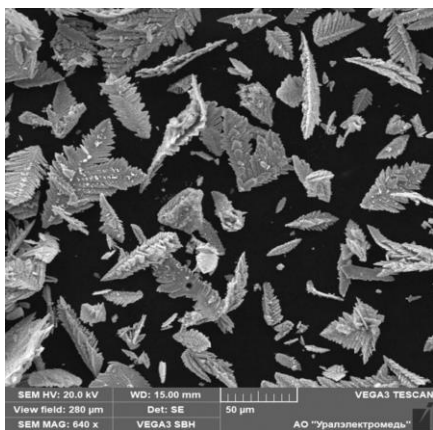


Рисунок 31 – Микроскопическое изображение частиц цинкового порошка, полученного из раствора, содержащего 24,9 г/дм³ цинка, 0,004 г/дм³ свинца, (плотность тока 1500 А/м², время наращивания 0,75 ч, температура 28-30 °С)

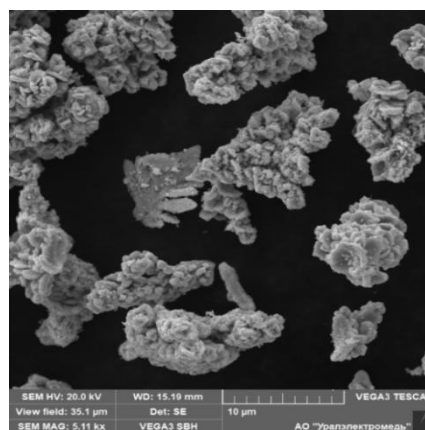


Рисунок 32 – Микроскопическое изображение частиц цинкового порошка, извлеченного из раствора, содержащего 24,4 г/дм³ цинка, 0,14 г/дм³ свинца (плотность тока 1500 А/м², время наращивания 30 мин, температура 28-30 °С)

В восьмой главе приведены результаты пилотных и опытно-промышленных испытаний комплексной технологии переработки пылей ДСП и использованию цинкового порошка и железо-кальциевого осадка в процессах очистки от примесей растворов в металлургии цинка, цементации золота и в строительной индустрии для производства цемента, соответственно.

В качестве исходного сырья использовали пыль ДСП, содержащую, % : Zn – 19,1; Pb – 1,9; Cu – 0,15; Fe – 28,0; Cl – 2,5; F- 0,2; Al – 0,4; Ca – 4,0; Mg – 1,0; SiO₂ – 6,0; Na – 0,05; S – 0,8, которую смешивали с известняком, содержащим: 54,74% оксида кальция, 0,3% железа и перерабатывали по следующей технологической схеме (рисунок 33).

При проведении испытаний на пилотной установке по спеканию пыли ДСП с оксидом кальция определены следующие режимы работы и было показано, что:

- загрузка пилотной печи 2,8 кг/ч соответствует загрузке в пересчете на промышленную печь 8,0 т/ч и обеспечивает плановую загрузку промышленной печи (при наработке спека для опытно-промышленной установки загрузку увеличивали до 3,5-4,0 кг/ч без ухудшения результатов);

- разряжение 70 Па соответствует скорости отходящих газов 8 м/сек и обеспечивает необходимые степень разложения феррита цинка с получением в спеке пыли ДСП с оксидом кальция 90-92% растворимого цинка и степень отгонки галогенидов и свинца более 95%;

- снижение размера гранул до 5-7 мм позволяет при температуре более 1000 °С получить спек с содержанием хлора менее 0,06 %;

- спекание всех фракций при температуре более 900 °С обеспечивает получение содержание фтора в клинкере мене 0,005%.

Получены следующие показатели спекания:

- расход известняка – 80 % к пыли ЭДП, что соответствует молярному соотношению (2CaO) : (ZnFe₂O₄) = 2,8 : 1;

- извлечение цинка в спек – 97,8 %;

- извлечение свинца в возгоны – 92,2 %;

- извлечение хлора в возгоны – 97,1 %;

- растворимость цинка в спеке составила 93 %.

Спек после прокалики направляли на выщелачивание в щелочном растворе гидроксида натрия с концентрацией 300 г/дм³, температура – 95 °С, продолжительность – 3 часа.

Результаты выщелачивания показывают, что извлечение цинка в раствор составило 88,6 %. Содержание в растворе после выщелачивания: цинка – 33,2 г/дм³, свинца – 0,16 г/дм³, железа – 0,002 г/дм³.

В ходе щелочного выщелачивания в раствор наряду с цинком переходит свинец (извлечение ~91 %), который, как более электроположительный металл, может быть удален цементацией из цинкатного раствора перед операцией электроэкстракции цинка.

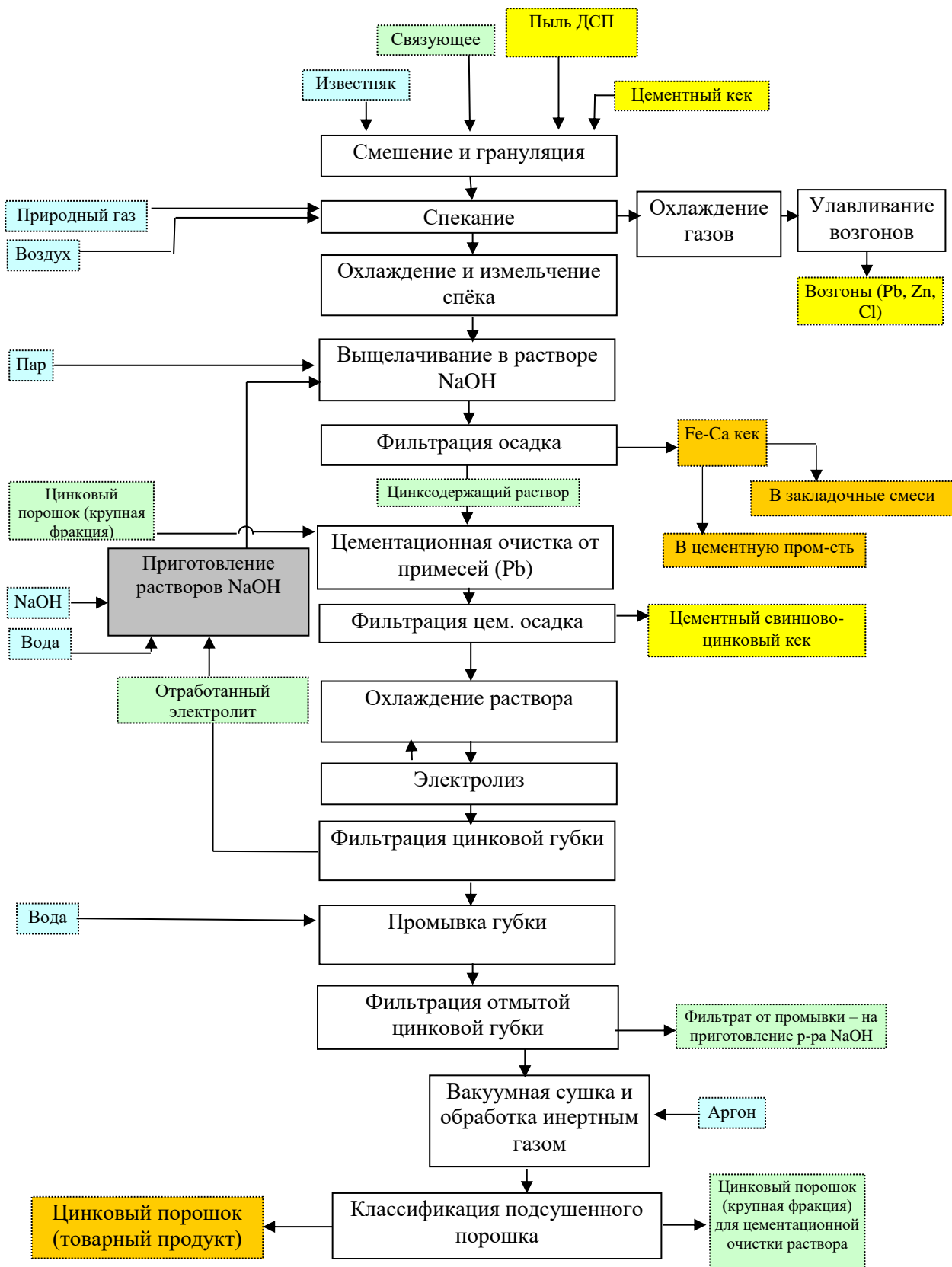


Рисунок 33 – Технологическая схема переработки пыли ДСП с получением монодисперсного цинкового порошка

Цементационную очистку проводили с использованием цинкового порошка, ранее полученного электроэкстракцией цинкатного раствора.

Цементационная очистка выполнена в следующих условиях:

- расход цинкового порошка – 2 г/дм³;
- температура процесса – 75 °С;
- продолжительность процесса – 1 час.

Степень осаждения свинца составила 98,4%.

Полученный цементный осадок перерабатывается как оборотный продукт в составе шихты спекания. При этом металлический свинец окисляется и переходит в возгоны в виде оксида или галогенида (извлечение в возгоны - более 90 %).

Раствор после цементационной очистки направляли на электроэкстракцию.

С целью определения влияния температуры и концентрации цинка в растворе на структуру цинковой губки и размер частиц порошка выполнены исследования на пилотной установке (рисунок 34).



Рисунок 34 – Общий вид установки электроэкстракции цинка

Особенностью установки является:

- Осесимметричная компоновка электродов (цилиндрический катод и трубчатый анод).
- Система термостатирования и обновления раствора.
- Автоматизированная система удаления катодного губчатого осадка цинка, позволяющая выполнять сдирку осадка через заданные промежутки времени.

В результате лабораторных испытаний были определены оптимальные режимы электроэкстракции:

- Плотность тока – 1500 А/м²;
- Сила тока – 70 А;
- Температура электролита: – 20-25 °С и 35-40 °С;
- Концентрация цинка в электролите – 28-32 г/дм³ и 16-18 г/дм³;
- Продолжительность – 2 часа;
- Съём губки – через 30 минут;

В ходе проведения эксперимента отмечено, что сразу после подачи напряжения на ванну наблюдалось активное выделение газов, цинк осаждался на катоде в виде мелких кристаллов.

Концентрация цинка существенно влияет на выходе цинка по току и удельный расход электроэнергии. С этой точки зрения концентрацию цинка для электроэкстракции необходимо поддерживать на уровне более 30 г/дм³, что достигается оборотом щелочного раствора, а отработанный цинкатный электролит должен содержать не менее 15-16 г/дм³ цинка.

При повышении температуры выход цинка по току растет, что связано со снижением диффузионного сопротивления движению цинкат-ионов к катоду. В то же время крупность получаемых дендритных частиц, составляющих цинковую губку, также увеличивается.

Удельный расход электроэнергии при электроэкстракции цинка из цинкатного раствора составил 2,89 кВт×ч/кг порошка при плотности тока 1500 А/м² и концентрации цинка в растворе 28-32 г/дм³.

Полученная губка промывалась дистиллированной водой до нейтральной среды, затем высушивалась в вакуумном сушильном шкафу. Полученная губка представляет из себя мелкодисперсный серый порошок (таблица 6).

Таблица 6 – Результаты электроэкстракции цинка из цинкатного раствора при разных температурах и концентрациях цинка

№ п/п	Концентрация цинка в растворе, г/дм ³	Температура электролита, °С	Выход цинка по току, %	Средний размер частиц цинковой губки, мкм	Средняя удельная поверхность частиц цинковой губки, см ² /г*
1	16-18	23-28	57	25,6	4924
2	16-18	38-39	62	37,5	3361
3	28-32	20-22	81	33,8	3729
4	28-32	35-40	89	46,4	2717

* - с учетом коэффициента «фактор формы» 15,0.

Для определения размеров и формы частиц полученные цинковые порошки исследовались на лазерном анализаторе крупности частиц HELOS/BR в диапазоне размеров частиц от 0 до 875 мкм. Распределения размеров частиц, полученных из растворов при концентрации цинка 16-18 г/дм³ и 28-32 г/дм³ представлены на рисунках 35 и 36.

Установлено, что при повышении температуры и концентрации цинка в растворе крупность порошка возрастает, а его удельная поверхность – снижается.

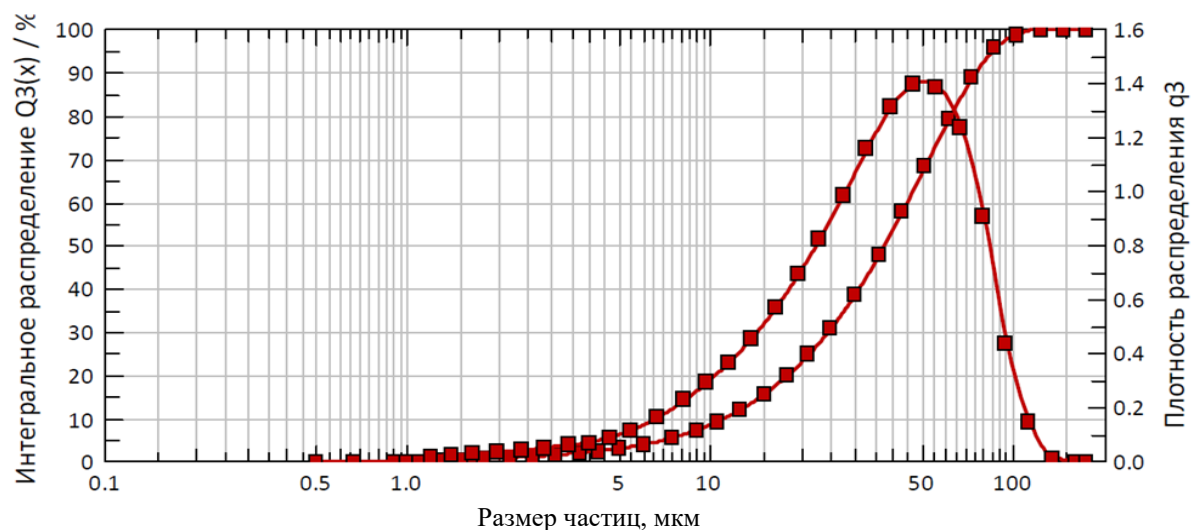


Рисунок 35 – Интегральное и дифференциальное распределение размеров частиц цинкового порошка, полученного на укрупненной лабораторной установке при концентрации цинка в растворе 16-18 г/дм³

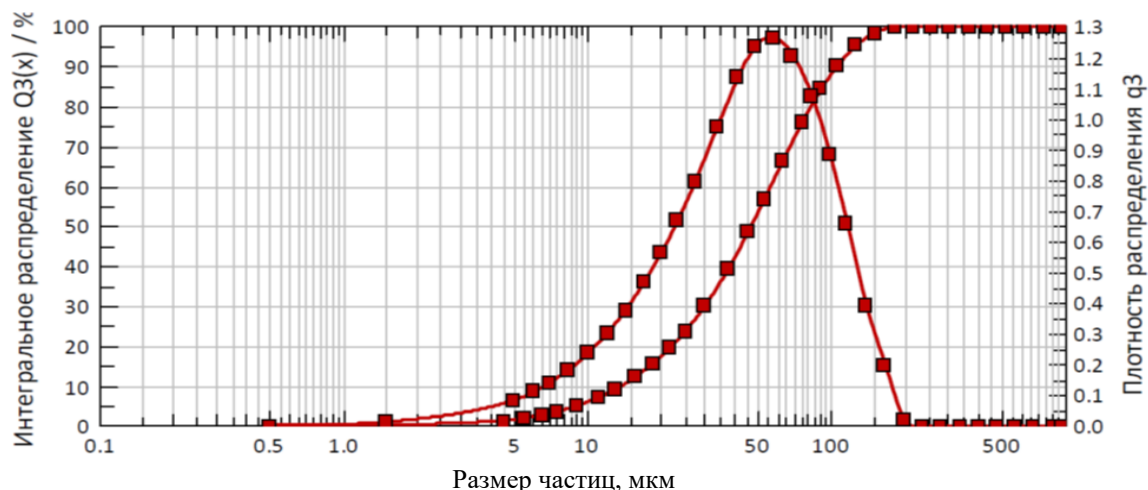


Рисунок 36 – Интегральное и дифференциальное распределение размеров частиц цинкового порошка, полученного на укрупненной лабораторной установке при концентрации цинка в растворе 28-32 г/дм³

Опытно-промышленные испытания

В качестве исходного сырья использовали спек, полученный на пилотной установке (1518 кг).

Состав спека приведен в таблице 7.

Таблица 7 – Состав спека, использованного для опытно-промышленных испытаний

Компонент	Zn	Pb	Fe	Ca	Na	Cl
Содержание, %	14,16	0,14	21,06	27,59	0,01	0,056

В период опытно-промышленных испытаний все технологические операции проводились при параметрах, установленных в лабораторных условиях и отработанных в ходе пилотных испытаний.

Процесс выщелачивания проводили в следующих режимах:

- содержанием щелочи 300 г/дм³;
- Ж:Т = 9:1;
- температура выщелачивания – 85-90 °С;
- продолжительность – 3 часа.

Выход твердого остатка составил 85 %, извлечение цинка в раствор – 88%. Содержание цинка в твердом – 2,0 %.

Пульпа направлялась на фильтрацию в фильтр-пресс. Содержание в отфильтрованном твердом продукте (кеке) железа – 24,8 %, цинка – 1,9 – 2,2 %, кальция – 32,5 %.

Раствор после выщелачивания направлялся на цементационную очистку от свинца.

Цементационная очистка раствора выполнялась в следующих режимах:

- расход цинкового порошка – 0,76 кг на 380 л раствора (из расчета 2,0 г/дм³);
- температура – 75 °С;
- продолжительность 1 ч.

Концентрация свинца в растворе при очистке снизилась с 150-200 мг/дм³ до 2-5 мг/дм³. Расход цинкового порошка составил 0,5-0,7 кг на операцию. При этом выход твердого остатка составил 0,4-0,5 кг на 350 л раствора.

Электроэкстракция цинка выполнялась на 2-х ваннах с 4-мя катодами и 5 анодами каждая (общая площадь осаждения 0,72 м² на ванну). Плотность тока 1500 А/м².

Температура раствора в ваннах 27-35 °С. Удаление осадка с катодов проводили через 30 мин.

Удельный расход электроэнергии при электроэкстракции цинка из щелочных растворов, составляет 2,98 кВт*ч/кг порошка при плотности тока 1500 А/м². При этом концентрация цинка в растворе составляла 29,4 г/дм³.

Содержание в цинковом порошке, полученном из очищенного от свинца раствора, составило: цинка общего – 96 %, цинка металлического – 92,1 %, свинца – от 0,01 до 0,03 %, железа – 0,02 %.

Проведение электроэкстракции из раствора, который не подвергался цементационной очистке от свинца, сопровождалось практически самостоятельным сползанием осадка с поверхности катодов на дно ванны. Механическое удаление требовалось только для осадка в верхней части катодов. Процесс электроэкстракции завершается в течение 4,5 часа.

Электроэкстракция цинка из растворов, полученных без цементационной очистки от свинца показал:

- выход осадка идентичен выходу осадка при электролизе очищенного от свинца раствора.

- осадок имеет меньший размер частиц (в среднем – 17,6 мкм.), частицы имеют глобулярную форму.

По окончании электроэкстракции раствор с содержанием цинка от 8 до 11 г/дм³ и содержанием щелочи 285-295 г/дм³ откачивался в реакторы для выщелачивания. Отработанный электролит, начиная со 2-й электроэкстракции, постоянно использовался в циркуляции через накопительную емкость. Обновление отработанного электролита не производилось. Существенного накопления примесей галогенидов не зафиксировано.

Сушка порошка осуществлялась в сушильном шкафу.

Проведенные промышленные испытания подтвердили ранее полученные результаты лабораторных исследований и показали:

- для обеспечения полного перевода цинка в форме оксида в раствор необходимо обеспечить массовое соотношение NaOH : Zn не менее 6,6 : 1.

- для цементационной очистки от свинца расход цинкового порошка составляет 1,5-2,0 кг/м³ раствора, позволяет очистить раствор от свинца со 140-200 мг/дм³ до следов (менее 5 мг/дм³) в течение 60 мин и обеспечить получение цинкового порошка с содержанием свинца менее 0,01 %.

- для цементации от свинца использовали порошок, полученный на опытно-промышленной установке;

- впервые установлено влияние свинца на форму частиц электролитического цинкового порошка: из растворов, содержащих свинец, получен цинковый порошок, содержащий частицы в форме глобул, состоящих из сросшихся кристаллов пластинчатой формы, размером 2-5 мкм.

- из растворов, не содержащих свинец, получен цинковый порошок, содержащий частицы древовидной формы, которые имеют высокую удельную поверхность.

Всего в процессе испытаний получено 171,02 кг «товарного» цинкового порошка,

Из указанного количества разные образцы порошка в общей массе 9,76 кг направлены в АО «ЧЦЗ» для проведения исследований по цементационной очистке сульфатных цинковых растворов и ООО СП «Союз» для цементации.

В процессе переработки спека с последующей электроэкстракцией цинка в виде цинкового порошка, помимо собственно порошка (готовой продукции) образуются следующие промпродукты:

- железокальциевый шлам с содержанием цинка ~2 %, железа 24,8 %, кальция 32,5 %. Материал может быть использован как железосодержащая добавка при производстве цемента, закладки горных выработок;
- Pb-Zn кек (цементный осадок) – в зависимости от содержания цинка и свинца может быть переработан на действующих предприятии по производству цинка, например при выщелачивании вельц-оксида.

Цементационная очистка цинксо­дер­жа­щих сульфатных растворов АО «ЧЦЗ» с использованием тонкодисперсного цинкового порошка, полученного электроэкстракцией

Выполнены лабораторные исследования по цементационной очистке сульфатного цинкового раствора от кобальта, никеля и кадмия с использованием промышленных растворов АО «ЧЦЗ», образцов цинкового порошка, полученного на опытно-промышленной установке и порошка, полученного распылением жидкого цинка (от компании ООО ПКФ «Инссталь»), постоянно используемого для очистки раствора в АО «ЧЦЗ».

Сравнительные исследования образцов цинковых порошков показали, что:

- для порошка, полученного электроэкстракцией из очищенного цинкатного раствора показана возможность снижения его расхода на третьей стадии цементационной очистки на 10 % отн. от нормы; для электролитического порошка, содержащего 0,7 % свинца – на 15 % отн.
- использование опытных порошков позволяет снизить расход реагентов сурьмы и меди на 22% и 33% соответственно.

Результаты испытаний по использованию дендритного цинкового порошка при цементации золота

В рамках настоящей работы проведены исследования по применению цинковых порошков, полученный электроэкстракцией из цинкатных растворов, для цементации золота из цианистых растворов. Результаты сравнивались с показателями цементации на цинковый порошок, применяемый в промышленности в настоящее время.

Промышленные испытания были проведены в ООО «Тройская унция» на базе опытного участка СП «Союз» в Республике Казахстан.

Проведенные промышленные испытания по применению электролитического цинкового порошка на установке цементации драгоценных металлов «Меррилл – Кроу» показали возможность использования и эффективность его применения для указанных целей. Во время опытов переработано 2956 м³ растворов с концентрацией по золоту 0,65 мг/дм³. Концентрация золота в маточниках цементации – 0,02 мг/дм³. Осаждено в цинковый цементат 1744 г золота. Удельный расход цинкового порошка составил 24 кг/т золота.

Таким образом, при цементации в указанных выше условиях:

- степень осаждения золота экспериментальными порошками на 10 – 15 % выше, чем традиционным порошком;
- удельный расход экспериментального порошка на 5–10 % меньше.

На основании полученных результатов порошки рекомендованы для использования при переработке гравитационных концентратов.

Результаты лабораторных испытаний по использованию железокальциевого кека в производстве цемента.

Химический состав железокальциевого кека от переработки пылей ДСП (высокое содержание оксидов железа, кальция, кремнезема, незначительное присутствие цинка), позволяет рассматривать его как железосодержащую добавку при производстве цемента.

Железокальциевый кека представлен влажной, шламовой массой бурого цвета. Характеристика состава кека представлена в таблице 8.

Таблица 8 – Характеристика состава железокальциевого кека, %

Наименование материала	Fe ₂ O ₃	Zn	Pb	Na	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	W _p
Железокальциевый кека	37,0	2,0	0,02	0,40	45,55	0,6	7,1	23,1

Исследования по получению экспериментальных цементов, в которых заменен традиционный железосодержащий компонент (конвертерный шлак) на исследуемый железокальциевый кека, проводили на смесях, приготовленных из сырьевых компонентов Белгородского цементного завода.

Установлено:

1. Прочность при сжатии цементного клинкера, полученного с использованием железокальциевого кека практически не отличается от прочности клинкера с использованием конвертерного шлака.

Основной показатель (прочность на сжатие), определяющий марочность цементного клинкера, соответствует прочности клинкера основного производства марки 800 (прочность на сжатие 77-80 МПа) и клинкер относится к быстро твердеющим цементам.

2. Лабораторные и петрографические исследования подтвердили минерализующее действие цинка на образование цементного клинкера, при этом температура процесса снижается с 1450 до 1400 °С, что позволит снизить расход топлива при производстве цемента.

Результаты испытаний по использованию железокальциевого кека для производства закладки

Анализ результатов испытаний прочности закладочных смесей показал, что при замещении заполнителя железокальциевым кеком (совместный помол гранулированного шлака и кека до тонины помола 45% выхода фракции минус 0,08 мм) прочность закладочной смеси по сравнению с базовыми составами возрастает более чем на 40%, что приводит к снижению расхода цемента в среднем в 1,8 раза при сохранении нормативной прочности.

Выполненная технико-экономическая оценка технологии переработки пылей ДСП с получением цинкового порошка и железо-кальциевого продукта показала, что при переработке 148,4 тыс. т пыли ДСП с минимальным содержанием цинка в пылях 12% объем выпуска цинкового порошка составляет 15,16 тыс. т и железо-кальциевого продукта 171,2 тыс. т.

Цинковый порошок реализуется на АО «Челябинский цинковый завод» и на золотодобывающие предприятия. Железо-кальциевый продукт является побочным продуктом и реализуется на цементные заводы.

Капитальные затраты составят 7 890,2 млн. руб. без НДС (в ценах 2024 г.). В том числе затраты на строительство: вельц-печи -1 815,4 млн. руб., затраты на оборудование отделения электролиза, выщелачивания и цементации -3 207,0 млн. руб., инфраструктура (здания и сооружения) -2 867,9 млн. руб.

Срок строительства – 3 года.

Выручка от реализации товарной продукции – 3310,5 млн. руб./год; полная себестоимость – 2443,0 млн. руб. /год; чистая прибыль – 694,0 млн. руб. /год; рентабельность товарной продукции -36%; простой срок окупаемости без учета срока строительства – 6,7 лет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Анализ современного состояния переработки пылей ДСП показал наличие большого количества различных технологий, однако наибольшее практическое применение получили комбинированные пиро- и гидрометаллургические схемы, основанные на первоначальной высокотемпературной возгонке цинка с последующей доработкой возгонов до товарного продукта. Основными недостатками используемых в промышленных масштабах технологий являются использование дорогих видов твердого топлива в качестве восстановителя, а также экологические проблемы, связанные с утилизацией твердых и жидких отходов.
2. На основании проведенных исследований разработана технология переработки пылей ДСП, включающая спекание пылей ДСП с оксидом кальция взамен кокса, выщелачивание спека в растворах NaOH, очистку растворов от свинца, электроэкстракцию цинка с получением тонкодисперсного цинкового порошка для цементации золота и очистки растворов от примесей при производстве цинка по классической технологии, использование железо-кальциевого кека при производстве цемента, закладки горных выработок.
3. Термодинамические расчеты подтвердили возможность образования ферритов $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ и CaFe_2O_4 в системе $\text{CaO-ZnFe}_2\text{O}_4$, причем количество первого существенно больше и это соотношение закономерно растет с увеличением $\text{CaO/ZnFe}_2\text{O}_4$.
4. Эксперименты с использованием методики диффузионных отжигов контактирующих таблеток оксида кальция и феррита цинка позволили установить, что кальций диффундирует из таблетки оксида кальция в таблетку феррита цинка и в зоне локализации обменного твердофазного взаимодействия вблизи границы соприкосновения таблеток вытесняет цинк из феррита цинка. Этот цинк переходит из зоны локализации в объем таблетки феррита цинка.
5. Предложена схема диффузии элементов внутри таблетки феррита цинка в результате взаимодействия её с таблеткой оксида кальция с образованием зональной структуры (3 зоны) внутри таблетки феррита цинка. Установлено, что суммарный процесс взаимодействия в системе $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 - \text{CaO}$ в интервале температур 1000-1100 °С подчиняется уравнению диффузионной кинетики в твердой фазе с экспериментальной энергией активации 261 кДж/моль. При этом диффузионный процесс лимитируется диффузией оксида кальция в слое продуктов взаимодействия в указанной системе, что подтверждается близостью величины энергии активации диффузии $\text{CaO} - 271$ кДж/моль.
6. Установлено, что для обеспечения полноты вытеснения цинка из его феррита кальцием в промышленных условиях необходимо обеспечить высокоразвитую и плотную поверхность контакта между частицами феррита цинка и оксида кальция.
7. На основании изучения взаимодействия феррита цинка и оксида кальция обоснованы технологические параметры реализации спекания:
 - для полного перехода цинка в растворимую форму и удаления основного количества свинца, хлора, фтора пыли необходимо температура 1000-1100 °С, а процесс проводить в течении 4 часов.
 - расход извести должен составлять 30-45 %;
8. Термодинамическое исследование системы $\text{Zn(II)} - \text{H}_2\text{O}$ показывает, что основными существующими формами цинка в растворе гидроксида натрия являются $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$

- и ZnO_2^{2-} . Проверочные экспериментальные данные показали, что реальные значения извлечения цинка в раствор согласуются с теоретическими значениями.
9. В ходе лабораторных исследований определены режимы щелочного выщелачивания прокаленной с известняком пыли электродуговых печей:
- скорость перемешивания 500 об/мин;
 - продолжительность – 2 ч;
 - температура – 70 °С;
 - соотношение Т:Ж = 1:9;
 - концентрация NaOH в растворе щелочи – от 7 до 9 моль/дм³.
10. Методом многомерного регрессионного анализа и компьютерным моделированием с использованием стандартных программных пакетов “Excel”, “Mathcad”, “Maple”, “Statistica” выведены регрессионные уравнения – полиномы первой и второй степеней, отражающие зависимость основных показателей (Y_i) от величины параметров (X_j) исследованных гидрOMETаллургических процессов.
11. Методом «начальных скоростей» выявлены различные механизмы кинетики выщелачивания цинка из прокаленной с известняком пыли электродуговых печей (спека) и энергия активации (E , кДж/моль) в зависимости от параметров процесса:
- внешнедиффузионный ($C_{NaOH} = 5-9$ моль/дм³ NaOH; Ж:Т = 9; $V = 10-20$ рад/сек; $T = 333-363$ К; $\tau = 0,5-2,5$ час; $E = 12,44$ кДж/моль);
 - внутридиффузионный ($C_{NaOH} = 10-12$ моль/дм³ NaOH; Ж:Т = 9; $V = 20$ рад/сек; $T = 293-323$ К; $\tau = 2$ час; $E = 22,10$ кДж/моль);
 - кинетический ($C_{NaOH} = 9,2$ моль/дм³ NaOH; Ж:Т = 4-9; $V = 20$ рад/сек; $T = 333-363$ К; $\tau = 2$ час; $E = 41,57$ кДж/моль).
12. Результаты исследований по осаждению свинца из цинкатного раствора, полученного при выщелачивании спека пыли ДСП, показывают, что при вводе цинкового порошка свинец осаждается практически нацело.
13. Установлено, что оптимальный диапазон плотности тока для электроэкстракции щелочных цинкатных растворов с получением порошкообразного продукта составляет 1000-2000 А/м². Увеличение плотности тока выше 2000 А/м² увеличивает сопротивление электролита (напряжение на ванну) и удельный расход электроэнергии.
14. Выполнена качественная оценка получаемого катодного осадка (по видимым размерам кристаллов). Показано, что крупность кристаллов возрастает:
- при повышении концентрации цинка в электролите;
 - при снижении плотности тока;
 - при повышении температуры электролита.
15. Предложенные новые технические решения проверены на пилотной и опытно-промышленной установке. Новая разработанная технология позволяет:
- заменить дорогостоящий кокс на дешевый известняк, что сокращает эксплуатационные расходы в 2,17 раза;
 - использование для выщелачивания раствора гидроксида натрия в отличие от серной кислоты, которую используют в традиционной технологии цинкового производства, позволяет заменить оборудование из нержавеющей стали на дешевое оборудование из обычной стали;

- реализовать электроэкстракцию цинка из щелочных растворов с получением цинкового порошка крупностью менее 46 мкм с выходом по току около 90%;
- получать цинковые порошки для цементации с включенным в структуру порошка свинцом (0,4-0,7%), что позволяет потребителю порошков получить экономический эффект за счет снижения на 10-15% расхода цинкового порошка, на 20-30 % - медного купороса, трехокси сурьмы на очистку сульфатных цинковых растворов;
- перерабатывать отходы черной металлургии с получением реагентов для цинковой и золотодобывающей промышленности (цинковый порошок), а также сырья для цементной промышленности – железокальциевый шлам.
- Выполнена технико-экономическая оценка проекта строительства завода по переработке пылей ДСП (Приложение М). Установлено, что при объёме переработки пыли – 148,4 тыс. СМТ в год с содержанием цинка в пылях – 12% капитальные затраты составят 7 890,2 млн. руб. без НДС (в ценах 2024 г.), выручка от реализации товарной продукции – 3310,5 млн. руб./год; полная себестоимость – 2443,0 млн. руб. /год; чистая прибыль – 694,0 млн. руб. /год; рентабельность товарной продукции – 36%; простой срок окупаемости без учета срока строительства – 6,7 лет.

Перспективы дальнейшей разработки темы

По результатам исследований подготовлен и принят к практической реализации институтом «Уралмеханобр» технологический регламент на проектирование промышленной установки.

Дальнейшие исследования необходимо сосредоточить в следующих направлениях: изучение особенностей поведения цинка при спекании, в том числе механизмов миграции ZnO и других примесей при спекании пыли ДСП с CaO; изучение условий получения бинарных цинковых порошков заданного состава и крупности. Результаты вышеуказанных исследований позволят оптимизировать режимы процессов и диверсифицировать товарную продукцию, получаемую по предложенной технологии.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. **Якорнов С.А.** Кинетические закономерности выщелачивания цинка из промпродуктов / **С.А. Якорнов**, Г.И. Мальцев, Р.С. Воинков, А.А. Гребнева // *iPolytech Journal*. – 2024. – Т. 28. – №1 – С. 178-189. 1,0 п.л./0,25 п.л.

2. **Якорнов С.А.** Кинетический режим выщелачивания цинка щелочью / **С.А. Якорнов**, Г.И. Мальцев, Р.С. Воинков, А.А. Гребнева // *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова*. – 2024. – Т.22. – № 1. – С. 29-38. 0,8 п.л./ 0,2 п.л.

Yakornov S.A. Kinetic mode of zinc leaching with alkali / **S.A. Yakornov**, G.I. Maltsev, R.S. Voinkov, A.A. Grebneva // *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University] – 2024. – Vol.22 – № 1. – P. 29-38. 0,8 п.л./ 0,2 п.л. (WoS).

3. П.А. Козлов. Исследование поведения цинка и примесей при щелочном выщелачивании цинксодержащего продукта пирометаллургической переработки пылей черной металлургии. Исследование фазового состава остатка после выщелачивания /

П.А. Козлов, А.М. Паньшин, **С.А. Якорнов**, Д.А. Ивакин // Цветные металлы. – 2021. – №3. – С. 52-58. 0,4 п.л./0,1 п.л.

P.A. Kozlov. Understanding the behavior of zinc and impurities during alkaline leaching of zinc bearing product obtained as a result of pyrometallurgical processing of ferrous metallurgy dusts and examining the phase composition of leaching residue / P.A. Kozlov, A.M. Panshin, **S.A. Yakornov**, D.A. Ivakin // Tsvetnye Metally. – 2021. – Vol. 2021. – № 3. – P. 52-58. 0,4 п.л./0,1 п.л. (Scopus).

4. Козлов П.А. Разработка и внедрение технологии получения цинкового порошка из цинксодержащих пылей черной металлургии / П.А. Козлов, **С.А. Якорнов**, А.М. Паньшин, Д.А. Ивакин // Цветные металлы. –2020 – №5. – С. 6-11. 0,4 п.л./0,1 п.л.

Kozlov P.A. Production of zinc powder from zinc-bearing steel industry dusts: Process development and adoption / P.A. Kozlov, **S.A. Yakornov**, A.M. Panshin, D.A. Ivakin // Tsvetnye Metally. – 2020. – Vol. 2020. – № 5. – P. 6-11. 0,4 п.л./0,1 п.л. (Scopus).

5. Kozlov P.A. Reasearch and Development of Pyrohydrometallurgical Technology of Ferrous Dust Treatment with Zinc Powder Production / P.A. Kozlov, A.M. Panshin, **S.A. Yakornov** // Proceedings of the 10th European Metallurgical Conference, EMC 2019. – 2019. – Vol. 1. – P.199-209. 0,9 п.л./0,3 п.л. (Scopus).

6. Мамяченков С.В. Обзор результатов исследований электролитического получения цинковых порошков из щелочных растворов / С.В. Мамяченков, **С.А. Якорнов**, О.С. Анисимова, Д.И. Блудова // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2019. – Т. 23. – №2. – С. 367-394. 1,7 п.л./0,5 п.л.

7. Мамяченков С.В. Исследование влияния технологических параметров на эффективность электролиза цинка из щелочных растворов / С.В. Мамяченков, **С.А. Якорнов**, О.С. Анисимова, П.А. Козлов, Д.А. Ивакин // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2018. – №6. – С. 12-19. 0,6 п.л./0,2 п.л.

Mamyachenkov S.V. Research into the Influence of Process Parameters on the Efficiency of Zinc Electrolysis from Alkaline Solutions / S.V. Mamyachenkov, **S.A. Yakornov**, O.S. Anisimova, P.A. Kozlov, D.A. Ivakin // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2019. – Vol. 60. – №1. – P. 1-7. 0,5 п.л./0,2 п.л. (Scopus, WoS).

8. **Якорнов С.А.** Способ переработки электросталеплавильной пыли методом прокалки с известью и последующим щелочным выщелачиванием / **С.А. Якорнов**, А.М. Паньшин, П.И. Грудинский, В.Г. Дюбанов, Л.И. Леонтьев П.А. Козлов, Д.А. Ивакин // Технология металлов. – 2017. – №11. – С. 13-19. 0,5 п.л./0,1 п.л.

Yakornov S.A. Method of Electric Arc Furnace Dust Processing by Calcination with Lime with Following Alkaline Leaching / **S.A. Yakornov**, A.M. Panshin, P.A. Kozlov, P.I. Grudinsky, V.G. Dyubanov, L.I. Leontiev, D.A. Ivakin // Russian Metallurgy (Metally). – 2018. – Vol. 2018. – № 13. – P. 1282-1287. 0,5 п.л./0,1 п.л. (Scopus, WoS).

9. **Якорнов С.А.** Применение электролитических цинковых порошков для цементации золота из цианистых растворов / **С.А. Якорнов**, К.Д. Наумов, В.Г. Лобанов, П.А. Козлов, Я.Д. Зелях, И.М. Крутиков, Д.Ю. Скопин, Д.А. Ивакин // Металлург. – 2018. – №5. – С.50-55. 0,5 п.л./0,1 п.л.

Yakornov S.A. Use of Electrolytic Zinc Powder for Cementation of Gold from Cyanide Solutions / **S.A. Yakornov**, K.D. Naumov, V.G. Lobanov, P.A. Kozlov, Ya.D. Zelyakh, I.M. Krutikov, D.Yu. Skopin, D.A. Ivakin // Metallurgist. – 2018. – Vol. 62. – № 5-6. – P. 456-463. 0,5 п.л./0,1 п.л. (Scopus, WoS).

10. **Якорнов С.А.** Разработка технологии гидрометаллургической переработки вельц-оксида с получением карбонизированного свинцового кека / **С.А. Якорнов**, А.М. Паньшин, П.А. Козлов, Д.А. Ивакин, Е.В. Голубева // Металлург. – 2017. – №10. – С. 60-66. 0,5 п.л./0,2 п.л.

Yakornov S.A. Development of waelz-oxide hydrometallurgical processing technology with preparation of carbonized lead cake / **S.A. Yakornov**, A.M. Panshin, P.A. Kozlov, D.A. Ivakin, E.V. Golubeva // Metallurgist. – 2017. – Vol. 61. – №. 9-10. – P. 891–898. 0,5 п.л./0,2 п.л. (Scopus, WoS).

11. **Якорнов С.А.** Изучение термодинамики и кинетики процесса взаимодействия оксида цинка в составе прокаленной пыли электродуговых печей с NaOH / **С.А. Якорнов**, А.М. Паньшин, П.А. Козлов, Д.А. Ивакин // Цветные металлы. – 2017. – №10. – С. 57-62. 0,4 п.л./0,1 п.л.

Yakornov S.A. Investigation of thermodynamics and kinetics of zinc oxide interaction in the composition of calcinated dusts of electric arc furnaces with NaOH / **S.A. Yakornov**, A.M. Panshin, P.A. Kozlov, D.A. Ivakin // Tsvetnye Metally. – 2017. – Vol. 2017. – № 10. – P. 57-62. 0,4 п.л./0,1 п.л. (Scopus).

12. **Якорнов С.А.** Разработка технологии и аппаратурной схемы пирометаллургической переработки пылей черной металлургии / **С.А. Якорнов**, А.М. Паньшин, П.А. Козлов, Д.А. Ивакин // Цветные металлы. – 2017. – №9. – С. 39-44. 0,4 п.л./0,1 п.л.

Yakornov S.A. Development of technology and instrumental scheme of pyrometallurgical processing of ferrous metallurgy dusts / **S.A. Yakornov**, A.M. Panshin, P.A. Kozlov, D.A. Ivakin // Tsvetnye Metally. – 2017. – Vol. 2017. – № 9. – P. 39-44. 0,4 п.л./0,1 п.л. (Scopus).

13. **Якорнов С.А.** Разработка технологии грануляции шихты на основе пылей электродуговых печей для пирометаллургической переработки во вращающихся печах / **С.А. Якорнов**, А.М. Паньшин, П.А. Козлов, Д.А. Ивакин // Металлург. – 2017. – №7. – С. 25-29. 0,4 п.л./0,1 п.л.

Yakornov S.A. Development of Charge Pelletizing Technology Based on Electric Arc Furnace Dust for Pyrometallurgical Processing in Rotary Kilns / **S.A. Yakornov**, A.M. Panshin, P.A. Kozlov, D.A. Ivakin // Metallurgist. – 2017. – Vol. 61. – № 7-8. – P. 25-29. 0,4 п.л./0,1 п.л. (Scopus, WoS).

14. Kozlov P.A. Research, Development and Implementation of Processing Zinc Oxided Raw Material for Zinc and Indium Recovery at Chelyabinsk Zinc Plant / P.A. Kozlov, A.M. Panshin, **S.A. Yakornov** // Proceedings of the 9th European Metallurgical Conference, EMC 2017. – 2017.– Vol. 4. – P. 1669-1679. 0,8 п.л./0,2 п.л. (Scopus).

15. **Якорнов С.А.** Термодинамический анализ разложения феррита цинка в пыли электродуговой плавки стали известью / **С.А. Якорнов**, А.М. Паньшин, П.И. Грудинский, В.Г. Дюбанов, Л.И. Леонтьев, П.А. Козлов, Д.А. Ивакин // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. – 2017. – №5. – С. 28-33. 0,4 п.л./0,1 п.л.

Yakornov S.A. Thermodynamic Analysis of Zinc Ferrite Decomposition in Electric Arc Furnace Dust by Lime / **S.A. Yakornov**, A.M. Panshin, P.I. Grudinsky, V.G. Dyubanov, L.I. Leontiev, P.A. Kozlov, D.A. Ivakin // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2017. – Vol. 58. – № 6. – P.586-590. 0,4 п.л./0,1 п.л. (Scopus, WoS).

16. **Якорнов С.А.** Современное состояние технологий выщелачивания пылей черной металлургии и продуктов их пирометаллургической переработки (кислотная, аммонийная и щелочная технологии) / **С.А. Якорнов**, А.М. Паньшин, П.А. Козлов, Д.А. Ивакин // Цветные металлы. – 2017. – №5. –С. 37-43. 0,5 п.л./0,2 п.л.

Yakornov S.A. Modern state of leaching technologies for ferrous metal dusts and their pyrometallurgical processing products (acid, ammonium and alkaline technologies) / **S.A. Yakornov**, A.M. Panshin, P.A. Kozlov, D.A. Ivakin // Tsvetnye Metally. – 2017. – Vol. 2017. – № 5. – P. 37-43. 0,5 п.л./0,2 п.л. (Scopus).

17. **Якорнов С.А.** Современное состояние переработки пылей электродуговых печей / **С.А. Якорнов**, А.М. Паньшин, П.А. Козлов, Д.А. Ивакин // Цветные металлы. – 2017. – №4. – С. 23-29. 0,4 п.л./0,1 п.л.

Yakornov S.A. . Current state of electrical arc furnace dusts processing in Russia and abroad / **S.A. Yakornov**, А.М. Panshin, P.A. Kozlov, D.A. Ivakin // Tsvetnye Metally. – 2017. – Vol. 2017. – № 4. – P. 23-29. 0,4 п.л./0,1 п.л. (Scopus).

18. **Якорнов С.А.** Особенности процесса разложения феррита цинка известью в пыли электродуговой плавки стали / **С.А. Якорнов**, А.М. Паньшин, П.И. Грудинский, В.Г. Дюбанов, Л.И. Леонтьев, П.А. Козлов, Д.А. Ивакин // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2017. – №3. С. 29-33. 0,4 п.л./0,1 п.л.

Патенты:

19. Патент 2802932 РФ. Способ переработки окисленного цинк-свинцово-содержащего сырья: опубл. 05.09.2023 / П.А. Козлов, А.М. Паньшин, **С.А. Якорнов**, Д.А. Ивакин, О.В. Беляков; заявитель и патентообладатель НЧОУ ВО «Технический университет». – Изобретения. Полезные модели. – Бюл. № 25. 2023. – 6 с.

20. Патент 2757151 РФ. Способ получения цинкового порошка: опубл.:11.10.2021 / В.Г. Лобанов, К.Д. Наумов, **С.А. Якорнов**, М.А. Карпов, Е.Н. Селиванов, О.В. Нечвоглад; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина». – Изобретения. Полезные модели. – Бюл. № 29. 2021. – 6 с.

21. Патент 2743567 РФ. Способ получения цинкового порошка из цинк-содержащих отходов: опубл. 19.02.2021 / П.А. Козлов, **С.А. Якорнов**, П.А. Избрехт, А.М. Паньшин, Ф.П. Головкин, Д.А. Ивакин; заявитель и патентообладатель НЧОУ ВО «Технический университет». – Изобретения. Полезные модели. – Бюл. № 5. 2021. – 5 с.

22. Патент 2732817 РФ. Способ переработки пылей электродуговых печей: опубл.: 22.09.2020 / П.А. Козлов, **С.А. Якорнов**, А.М. Паньшин, П.А. Избрехт, В.А. Лапин, Ф.П. Головкин, Д.А. Ивакин, Л.И. Леонтьев, В.Г. Дюбанов; заявитель и патентообладатель НЧОУ ВО «Технический университет». – Изобретения. Полезные модели. – Бюл. № 27. 2020. – 5 с.

23. Патент 2663918 РФ. Способ получения цинкового порошка из цинк-содержащих отходов: опубл. 13.08.2018 / П.А. Козлов, **С.А. Якорнов**, А.М. Паньшин, П.А. Избрехт, Д.И. Махмудов, А.В. Затонский, Д.А. Ивакин; заявитель и патентообладатель ПАО «Челябинский цинковый завод». – Изобретения. Полезные модели. – Бюл. № 23. 2018. – 5 с.

24. Патент 2653394 РФ. Способ переработки цинк-содержащих пылей электродуговых печей: опубл. 08.05.2018 / П.А. Козлов, **С.А. Якорнов**, А.М. Паньшин, П.А. Избрехт, Д.И. Махмудов, А.В. Затонский, Д.А. Ивакин, Л.И. Леонтьев, В.Г. Дюбанов; заявитель и патентообладатель ПАО «Челябинский цинковый завод». – Изобретения. Полезные модели. – Бюл. № 13. 2018. – 5 с.

25. Патент 2659513 РФ. Шихта для вельцевания цинк-содержащих материалов: опубл. 27.09.2006 / П.А. Козлов, **С.А. Якорнов**, А.М. Паньшин, П.А. Избрехт, Д.И. Махмудов, А.В. Затонский, Ю.В. Решетников, Д.А. Ивакин; заявитель и патентообладатель ОАО «Челябинский цинковый завод». – Изобретения. Полезные модели. – Бюл. № 27. 2006. – 4 с.

Публикации в других изданиях:

26. **Якорнов С.А.** Кинетика растворения цинка щелочью / **С.А. Якорнов**, Г.И. Мальцев, А.А. Гребнева, Р.С. Воинков // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2024. – № 1. – С. 30–50. 1,0 п.л./ 0,25 п.л.

27. Козлов П.А. Исследования процесса прокалки вельц-оксида в трубчатых вращающихся печах / П.А. Козлов, А.М. Паньшин, **С.А. Якорнов**, Д.А. Ивакин // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований: труды VI Конгресса с международным участием «ТЕХНОГЕН-2023», 11–14 июля 2023 года. Екатеринбург: УрО РАН. – 2023. – С. 106–110. 0,4 п.л./0,1 п.л.

28. Козлов П.А. Разработка и внедрение технологии переработки пылей черной металлургии - переход к экономике замкнутого цикла и реализации безотходных технологических процессов / П.А. Козлов, А.М. Паньшин, **С.А. Якорнов**, Д.А. Ивакин // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований: труды VI Конгресса с международным участием «ТЕХНОГЕН-2023», 11–14 июля 2023 года. Екатеринбург: УрО РАН. – 2023. – С. 36–40. 0,4 п.л./0,1 п.л.

29. Козлов П.А. Комплексная переработка пылей ДСП с извлечением цинка и железа / П.А. Козлов, А.М. Паньшин, **С.А. Якорнов**, Д.А. Ивакин // 7-я международная промышленная конференция «Электросталь: технология, оборудование, материалы», 16 февраля 2023 года. Москва: Ассоциация «Русская Сталь» – 2023. – С. 103–104. 0,15 п.л./0,05 п.л.

30. Скопов Г.В. Твердофазное взаимодействие феррита цинка с оксидом кальция / Г.В. Скопов, **С.А. Якорнов** // Современные технологии производства цветных металлов: материалы Международной научной конференции, посвященной 80-летию С.С. Набойченко, Екатеринбург, 24–25 марта 2022 г. Екатеринбург: Издательство Уральского университета. – 2022. – С. 280–286. 0,5 п.л./0,25 п.л.

31. Козлов П.А. Исследования и разработка комплекса мероприятий по обеспечению экологии производства цветных металлов / П.А. Козлов, А.М. Паньшин, **С.А. Якорнов**, Д.А. Ивакин, П.А. Избрехт, Ф.П. Головкин, О.А. Фатхутдинова // Труды V Конгресса с международным участием и Конференции молодых ученых «ТЕХНОГЕН-2021», 23–26 ноября 2021 года. Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН – 2021. – С. 273–276. 0,3 п.л./0,05 п.л.

32. Kozlov P.A. Investigation of Halides Removal Process from Waelz Oxide in Tube Rotary Kilns / P.A. Kozlov, A.M. Panshin, **S.A. Yakornov**, D.A. Ivakin // Proceeding of EMC 2021, 27–30 June 2021 – Salzburg, Austria: GDMB. – 2021. – Vol. 3. – P. 381–386. 0,4 п.л./0,1 п.л.

33. Kozlov P.A. Production of zinc dust from zinc-bearing steel industry dusts: process development and adoption / P.A. Kozlov, A.M. Panshin, **S.A. Yakornov**, D.A. Ivakin // Proceeding of EMC 2021, 27–30 June 2021 – Salzburg, Austria: GDMB. – 2021. – Vol. 3. – P. 575–584. 0,8 п.л./0,2 п.л.

34. Козлов П.А. Исследования и разработка технологии получения оксида цинка из цинксодержащих пылей черной металлургии / П.А. Козлов, А.М. Паньшин, **С.А. Якорнов**, Д.А. Ивакин // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы молодых ученых: 65-летию ИМЕТ УрО РАН посвящается, 06–09 октября 2020 года. Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН – 2020. – С. 291–298. 0,6 п.л./0,15 п.л.

35. Kozlov P.A. Research and Development of Pyrohydrometallurgical Technology of Ferrous Dust Treatment with Zinc Powder Production / P.A. Kozlov, **S.A. Yakornov** //

Sustainable Industrial Processing Summit SIPS 2019, 23–27 October 2019 – Montreal, Canada: FLOGEN Star Outreach – 2019. – P. 179-180. 0,2 п.л./0,1 п.л.

36. Козлов П.А. Разработка технологии получения тонкодисперсного цинкового порошка для использования в качестве сырья металлургии при получении цинкнаполненных грунтовок / П.А. Козлов, **С.А. Якорнов**, А.М. Паньшин // X Межотраслевая конференция «Антикоррозионная защита -2019», 26 марта 2019 года. Москва: ООО «ИНТЕХЭКО» – 2019. – С. 36. 0,1 п.л./0,03 п.л.

37. Козлов П.А. Разработка комплексной безотходной технологии переработки цинк-железосодержащих пылей черной металлургии / П.А. Козлов, **С.А. Якорнов**, А.М. Паньшин // XI Международная конференция «Металлургия-Интехэко-2019», 26 марта 2019 года. Москва: ООО «ИНТЕХЭКО» – 2019. – С. 38. 0,1 п.л./0,03 п.л.

38. Kozlov P.A. Hydrometallurgical Processing of Industrial Copper Waste with Tin Recovery / P.A. Kozlov, A.M. Panshin, **S.A. Yakornov** // Sustainable Industrial Processing Summit SIPS 2018, 4–11 November 2018 – Montreal, Canada: FLOGEN Star Outreach – 2018. – Vol. 7 – P. 87-92. 0,4 п.л./0,15 п.л.

39. Kozlov P.A. Thermodynamic and Kinetic Investigations of Leaching Calcined by-Products of EAF Dust Waelz Process in Sodium Hydroxide Solutions / P.A. Kozlov, A.M. Panshin, **S.A. Yakornov**, S.V. Mamyachenkov // Sustainable Industrial Processing Summit SIPS 2017, 22–26 October 2017 – Montreal, Canada: FLOGEN Star Outreach – 2017. – Vol. 7. – P. 75-83. 0,6 п.л./0,2 п.л.

40. Naumov K.D. Technogenic Zinc Usage Possibilities Investigation for Gold Cementation / K.D. Naumov, V.G. Lobanov, Y.D. Zelyah, **S.A. Yakornov**, D.Y. Skopin // Technogen Conference Proceedings: International Conference with Elements of School for Young Scientists on Recycling and Utilization of Technogenic Formations, 05–08 June 2017 – Ekaterinburg: Knowledge E. – 2017. – P. 28-33. 0,4 п.л./0,1 п.л.

41. **Якорнов С.А.** Современное состояние переработки пылей электродуговых печей в России и за рубежом / **С.А. Якорнов**, А.М. Паньшин, П.А. Козлов, Д.А. Ивакин // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований. Уральский рынок лома, промышленных и коммунальных отходов: Труды Конгресса с международным участием и Конференции молодых ученых, V Форума, 05–09 июня 2017 года. – Екатеринбург : Институт металлургии УрО РАН. – 2017. – С. 64-70. 0,4 п.л./0,1 п.л.

Подписано в печать ____ . ____ . 2024 Формат 60x84 1/16

Бумага офсетная Печать офсетная Авт.л. 2,0

Заказ № _____ Тираж _____ экз.

Отпечатано в типографии

ООО «Издательство УМЦ УПИ» г. Екатеринбург, ул. Гагарина, 35а, оф. 2

Тел.: (343) 362-91-16, 362-91-16