

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

На правах рукописи



Топоркова Юлия Игоревна

**КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЦИНКСОДЕРЖАЩЕЙ ПЫЛИ
СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА В АММИАЧНО-ХЛОРИДНЫХ
СРЕДАХ**

05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург – 2021

Работа выполнена на кафедре металлургии цветных металлов Института новых материалов и технологий ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор технических наук,
старший научный сотрудник,
Мамяченков Сергей Владимирович

Официальные оппоненты: **Петров Георгий Валентинович**,
доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО
«Санкт-Петербургский горный университет»,
г. Санкт-Петербург, профессор кафедры
металлургии;

Орехова Наталья Николаевна,
доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО
«Магнитогорский государственный технический
университет им. Г.И. Носова», г. Магнитогорск,
профессор кафедры геологии, маркшейдерского
дела и обогащения полезных ископаемых;

Нечвоглед Ольга Владимировна,
кандидат технических наук, ФГБУН Институт
металлургии Уральского отделения Российской
академии наук, г. Екатеринбург, старший научный
сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных
металлов

Защита состоится «18» июня 2021 г. в 17:00 ч на заседании диссертационного совета УрФУ 05.08.19 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета УрФУ).

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=2216>.

Автореферат разослан «___» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Шопперт Андрей Андреевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Пыли электродуговой плавки (ЭДП) сталеплавильного производства являются ценным техногенным источником цинка, содержание которого достигает в этом сырье 40 %. На российских предприятиях ежегодно образуется порядка 1 миллиона тонн пылей ЭДП, большая часть которых в настоящее время не перерабатывается.

Основной сложностью в переработке такого материала является наличие устойчивого феррита цинка, для вскрытия которого требуется воздействие повышенных температур и/или концентраций растворителя. В связи с этим самым распространённым подходом к переработке цинксодержащего вторичного сырья является пирометаллургический метод – вельц-процесс, конечным продуктом которого является оксид цинка. Процесс эффективный, однако дорогостоящий и энергозатратный.

Перспективными являются гидрометаллургические технологии переработки цинксодержащих промпродуктов, позволяющие получать цинк в металлическом виде электрохимическим методом. Подобные технологии, по сравнению с пирометаллургическими, более экологичны, не требуют сложной системы пылеулавливания. Выщелачивание проводят растворами хлорида аммония, который селективен по отношению к цинку и позволяет задействовать хлор в регенерации электролита, а полученный цинковый аммонийно-хлоридный электролит пригоден для электроэкстракции цинка. В таком случае вельцевание проводят только для вскрытия феррита цинка, и сокращают количество пирометаллургических стадий с двух до одной.

Актуальным является научное обоснование и разработка технологии переработки пылей ЭДП с получением цинка в форме компактного металла.

Настоящая диссертационная работа посвящена изучению закономерностей процессов, протекающих на каждой стадии переработки пылей ЭДП, а также поиску оптимальных параметров выщелачивания материала в аммиачно-хлоридных растворах и выделения цинка из раствора.

Степень разработанности темы исследования

Проблема переработки пылей электродуговой плавки является объектом внимания многих российских и зарубежных исследователей (труды А.А. Попова, А.В. Тарасова, П.А. Козлова, А. М. Панышина, С.А. Якорнова, М. Holtzer, М. Tang и др.). Однако в настоящее время нет практически реализованной схемы переработки пылей ЭДП гидрометаллургическим, либо комбинированным способом.

Цели и задачи

Настоящая диссертационная работа посвящена разработке научно обоснованного способа комплексной переработки пылей электродуговой плавки черной металлургии с получением компактного цинка.

На основании вышеизложенного в диссертационной работе ставятся следующие задачи:

1. Исследование кинетических закономерностей процессов выщелачивания компонентов из пылей ЭДП, подвергнутых термической обработке, и цементации свинца на цинковом порошке в аммиачно-хлоридных растворах.

2. Изучение влияния основных параметров (концентрации хлорида аммония и аммиака, Ж:Т) на извлечение в раствор цинка при аммиачно-хлоридном выщелачивании вельц-возгонов пыли ЭДП.

3. Изучение процессов, протекающих на катоде и аноде при электроэкстракции цинка из полученного аммиачно-хлоридного электролита.

4. Поиск оптимальных условий основных стадий переработки пыли ЭДП с получением компактного цинка.

Теоретическая и практическая и значимость:

1. Обоснована необходимость предварительного вскрытия материала вельцеванием.

2. Определены оптимальные условия процесса аммиачного выщелачивания вельц-возгонов пыли ЭДП с извлечением цинка в раствор не менее 96 %.

3. Определены условия процесса цементации свинца на цинковой пыли в аммиачно-хлоридных растворах.

4. Установлены параметры процесса электроэкстракции цинка из аммиачно-хлоридных растворов без выделения газообразного хлора. Подобраны материалы для изготовления катода и анода, устойчивые в данных условиях.

5. Разработана технология, позволяющая заменить вторую стадию вельцевания на выщелачивание растворами хлорида аммония, что позволяет сократить затраты и получить компактный цинк.

6. Предложена принципиальная технологическая схема переработки пылей ЭДП с получением цинка в металлической форме.

Научная новизна:

1. Впервые рассчитано смещение равновесия диссоциации гидроксида аммония и предельное значение рН раствора аммиака при введении в раствор одноименных ионов аммония, на основании чего установлен преимущественный состав равновесной формы комплексов цинка как $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ при выщелачивании оксида цинка в аммонийно-аммиачно-хлоридных растворах.

2. Рассчитаны кинетические характеристики: определен порядок реакции ($n=1$), константы скорости процесса образования продукта ($K_{293}=17,94 \text{ мин}^{-1}$, $K_{313}=27,84 \text{ мин}^{-1}$), величина энергии активации ($E_a=16,67 \text{ кДж/моль}$). Установлено, что процесс выщелачивания цинка протекает преимущественно во внешнедиффузионной области.

3. На основании результатов термодинамической оценки поведения примесного свинца при выщелачивании и кинетических исследований цементации свинца на цинковом порошке в аммиачно-хлоридных растворах,

рассчитаны кинетические характеристики процесса: установлено, что процесс цементации протекает преимущественно во внутридиффузионном режиме.

4. Впервые изучен механизм постоянства концентрации хлорид-ионов при электроэкстракции цинка из аммиачно-хлоридных растворов: доказана возможность быстрого окислительно-восстановительного взаимодействия адсорбированных атомов хлора с ионом аммония.

Методология и методы диссертационного исследования

Исследования выполнены в лабораторных условиях с применением методов планирования эксперимента (STATISTICA, Tang M. Statgraphics Centurion) и компьютерных программ обработки данных.

В работе использованы методы анализа: атомно-абсорбционный (Analytic Jena nova 300), рентгенофлуоресцентный (Shimadzu EDX-7000), титриметрический (определение концентрации цинка прямым титрованием раствором Трилона Б), масс-спектрометрия с индукционно-связанной плазмой (iCAP 7000).

Поляризационные исследования выполнены на электрохимической станции Zive SP2 с установкой вращающегося диска Вольта EM-04.

Положения, выносимые на защиту:

1. Кинетические закономерности выщелачивания вельц-возгонов пылей ЭДП и цементации свинца на цинковом порошке в аммиачно-хлоридных растворах.

2. Результаты оптимизации условий выщелачивания вельц-возгонов пылей ЭДП в аммиачно-хлоридных системах.

3. Параметры электроэкстракции цинка из полученного аммонийно-аммиачно-хлоридного электролита.

4. Научно обоснованные приемы переработки пыли ЭДП с получением компактного цинка в качестве конечного продукта.

Достоверность результатов

Достоверность обеспечивается надёжностью исходных данных, применением стандартизированных методик анализа, современных средств и методик проведения эксперимента и применением статистической обработки при анализе данных.

Личный вклад автора

Научно-теоретическое обоснование, формирование цели и направлений исследований, непосредственное участие в проведении лабораторных исследований, анализе и обобщении полученных результатов, поиске закономерностей, подведение итогов работы, подготовка научных публикаций.

Благодарности

Автор выражает особую признательность научному руководителю - профессору С.В. Мамяченкову и доценту О.С. Анисимовой за помощь и неоценимый вклад в процессе подготовки и написания диссертационной работы.

А также благодарит за содействие и поддержку на протяжении выполнения работы доцента О.Б. Колмачихину, ассистента С.Э. Польшгалова и коллектив кафедры металлургии цветных металлов УрФУ.

Апробация результатов

Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на:

- V Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2018 (г. Екатеринбург).
- XXVII Международная конференция по металлургии и материалам. Metal 2019. (г. Брно, Чехия)

Публикации

По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, в том числе: 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ; 1 патент на изобретение РФ; 7 публикаций в сборниках материалов международных конференций.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 137 страницах машинописного текста; включает 69 рисунков, 22 таблицы и состоит из введения; шести глав; заключения; списка литературы из 81 наименования и одного приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* приведена актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна, практическая значимость, положения, выносимые на защиту.

В *первой главе* представлен анализ современных способов переработки цинксодержащей пыли черной металлургии. Около 90 % такого сырья перерабатывают по классическим пирометаллургическим технологиям. Переход к гидрометаллургическим схемам требует разработки высокоэффективных технических решений, способных получать конечный продукт - цинк в металлической форме. Приведены описания зарубежного и российского опыта использования пиро- и гидрометаллургических технологий.

Пирометаллургические технологии позволяют с высокой эффективностью вскрывать феррит цинка, в котором содержится около половины цинка, находящегося в пылях ЭДП. Более подробно рассмотрена практика вельцевания, отмечены достоинства и недостатки процесса. Однако большая часть из них не обеспечивает селективность по конкретному металлу, в частности по цинку, вместе с ним возгоняется свинец, а также и другие металлы. При этом такие процессы требуют многостадийной переработки, чтобы получить чистый оксид цинка или металлический цинк. Учитывая высокие затраты на топливо (дорогостоящий кокс) и электроэнергию для каждого передела при

относительной невысокой стоимости конечных продуктов, данные процессы являются дорогостоящими и экологически опасными.

Наименее изученными, но при этом более простыми в аппаратном оформлении и экологичными являются гидрометаллургические процессы переработки пылей черной металлургии, которые позволяют получать металлический цинк. Однако большинство растворителей не позволяют вскрыть упорный феррит цинка, а значит, извлечение цинка останется на уровне 50-60 %. Также не все растворители являются селективными по отношению к цинку, в раствор может переходить и железо. Наиболее изученным растворителем для цинка является серная кислота, также известны технологии с применением других кислот и щелочные технологии (растворы NaOH, NH₄Cl).

В качестве перспективного метода выбрано аммиачно-хлоридное выщелачивание, которое является относительно селективным по цинку. При этом образующийся цинковый электролит пригоден для дальнейшего проведения электроэкстракции с получением катодного цинка, который может быть реализован на современном рынке.

С целью предварительного вскрытия цинка, находящегося в форме феррита цинка, предложено проводить одностадийную обработку в вельц-печи. В таком случае, основным компонентом полученных вельц-возгоны является оксид цинка, который легко будет выщелачиваться аммиачно-хлоридными растворами.

Во *второй главе* исследованы варианты прямого выщелачивания пыли ЭДП в аммиачно-хлоридных растворах и предварительное спекание пыли с оксидом кальция с целью вскрытия феррита цинка.

Изучен химический состав пыли, основные компоненты представлены в таблице 1. Проведен полуколичественный фазовый анализ исходной пыли ЭДП, получена дифрактограмма, представленная на рисунке 1 и приведено распределение по фракциям в таблице 2.

Таблица 1 – Содержание основных компонентов пыли, %:

Fe	Zn	Cl	Ca	Pb	SiO ₂	Cu	C	O
26,1	23,2	8,7	2,3	1,2	5,4	1,2	5,3	21,7

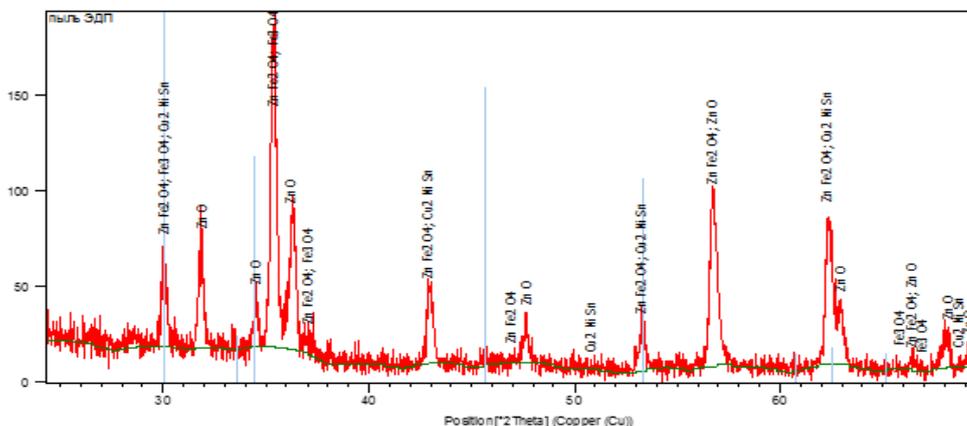


Рисунок 1 – Дифрактограмма фазового состава пыли ЭДП

параметров спекания, обеспечивающих максимальный показатель извлечения – соотношение $Ca/Fe=1,7$; температура спекания $900\text{ }^{\circ}C$, продолжительность спекания 1 час.

Процесс спекания повышает показатели извлечения цинка в раствор при выщелачивании, но является затратным из-за высокого расхода оксида кальция. Получаемые на заключительной стадии Ca-Fe кеки необходимо утилизировать, при этом высокое содержание кальция в них будет существенно затруднять этот процесс.

Принимая во внимание полученные данные по извлечению цинка при прямом выщелачивании и с предварительным спеканием, была подтверждена необходимость предварительной обработки пылей ЭДП в одну стадию в вельц-печи.

В *третьей главе* изучены закономерности выщелачивания вельц-возгонов пылей ЭДП в аммиачно-хлоридных растворах, приведены термодинамические и кинетические исследования аммиачно-хлоридной системы, рассмотрены формы нахождения цинка в изучаемой системе.

Объектом исследований являются вельц-возгоны после первой стадии вельцевания, материал после предварительной обработки в вельц-печи при температуре $1200\text{ }^{\circ}C$, в течение 2 часов. Хлор, который остается в вельц-возгонах, в условиях аммиачного выщелачивания не является вредной примесью, а участвует в регенерации растворителя – хлорида аммония.

Определен гранулометрический состав пыли, приведены химический (таблица 3) и фазовый (рисунок 3) анализы вельц-возгонов.

Таблица 3 – Химический состав вельц-возгонов пылей ЭДП, %

Zn	Cl	Pb	Ca	K	Fe	Cu
61	10	6	4	4	1	0,2

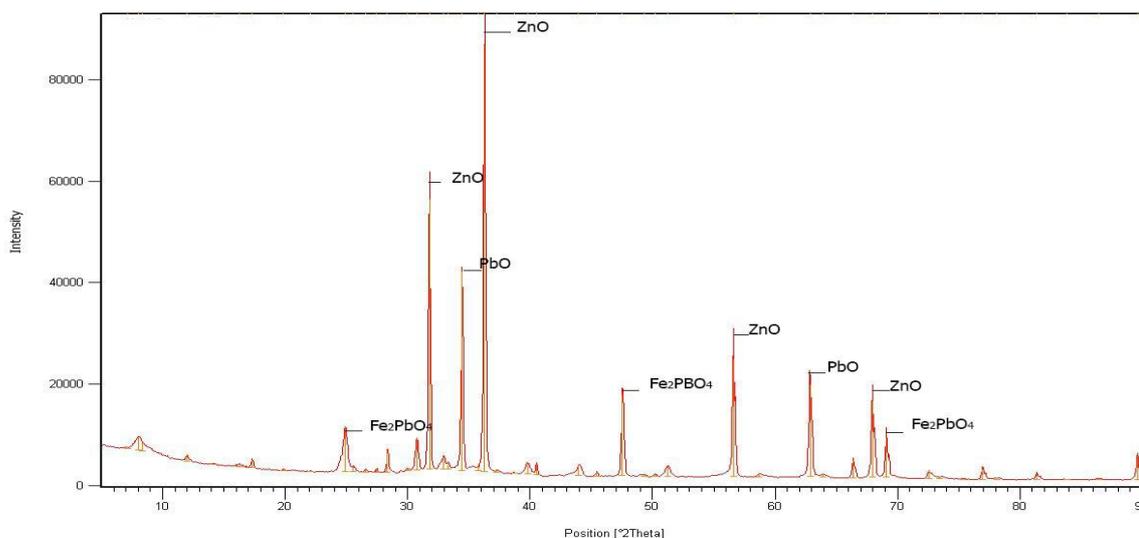


Рисунок 3 – Дифрактограмма рентгенофазового анализа возгонов пылей ЭДП

Диаграмма распределения для системы Zn(II)–NH₄Cl–NH₃–H₂O выполнена в программе HYDRA и представлена на рисунке 4. На диаграмме показана доля Zn (II), участвующая в образовании комплексного соединения с определенным числом лигандов, в зависимости от pH. При pH от 8,0 до 11,0 преобладающим является амминокомплекс [Zn(NH₃)₄]²⁺, связывающий 98 % ионов Zn(II).

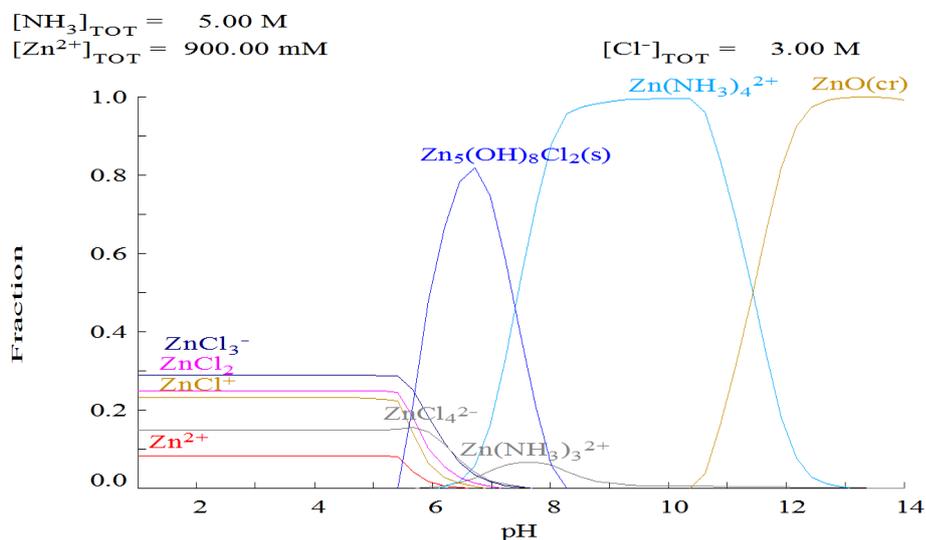


Рисунок 4 – Формы присутствия комплексов цинка в зависимости от значений pH раствора

Определено число координационно-связанных с цинком молекул аммиака согласно уравнению Я. Беррума:

$$n = (C_{\text{NH}_3} + [\text{H}^+] - [\text{NH}_3]) / C_{\text{Zn}}. \quad (1)$$

Для цинка координационное число не превышает 4, то есть цинк способен связать не более 4 молекул аммиака.

Общая концентрация ионов цинка в комплексном растворе определена суммированием всех возможных форм его комплексных соединений по уравнению:

$$[\text{Zn}_{\text{общ}}^{2+}] = [\text{Zn}]^{2+} + [\text{ZnNH}_3]^{2+} + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+} + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \quad (2)$$

Доля каждой из возможных форм определена по уравнению:

$$A_{\text{Zn}^{2+}} = [\text{Zn}]^{2+} / [\text{Zn}_{\text{общ}}]^{2+} \quad (3)$$

Распределение форм аммиачных комплексов цинка в зависимости от концентрации лиганда представлено на рисунке 5.

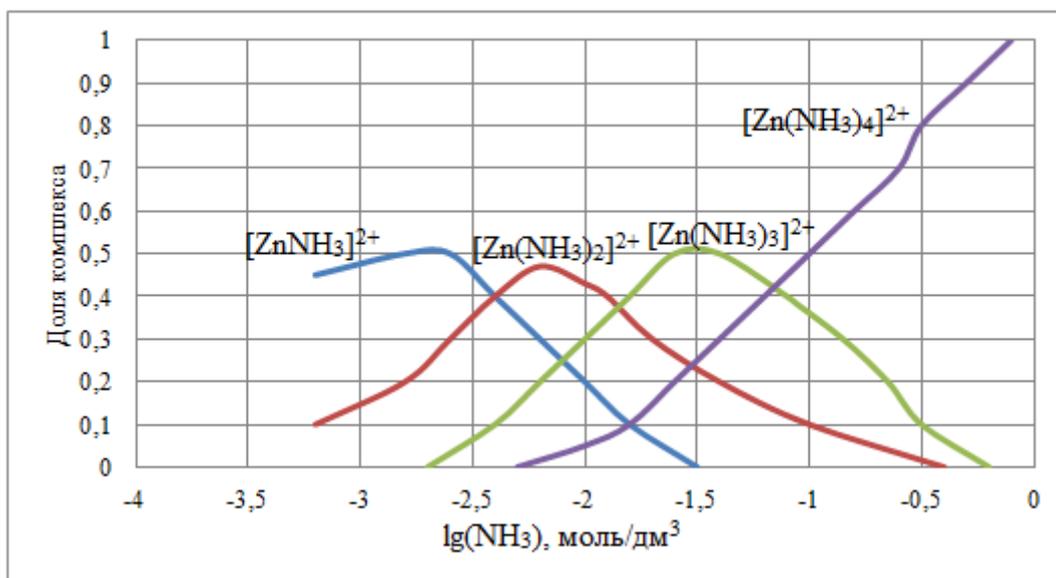


Рисунок 5 – Распределение форм аммиачных комплексов цинка в зависимости от концентрации лиганда

Стоит отметить, что во время выщелачивания при повышенных концентрациях аммиака более 1 моль/дм³, как в нашем случае, в растворе должны присутствовать комплексы с координационным числом 2, то есть кривая будет располагаться в зоне правее значения $\lg(C_{\text{NH}_3})=0$. Доля же других комплексов должна стремиться к нулю. Однако равновесие может смещаться при изменении рН, величина которого определяется присутствием свободных гидроксильных групп.

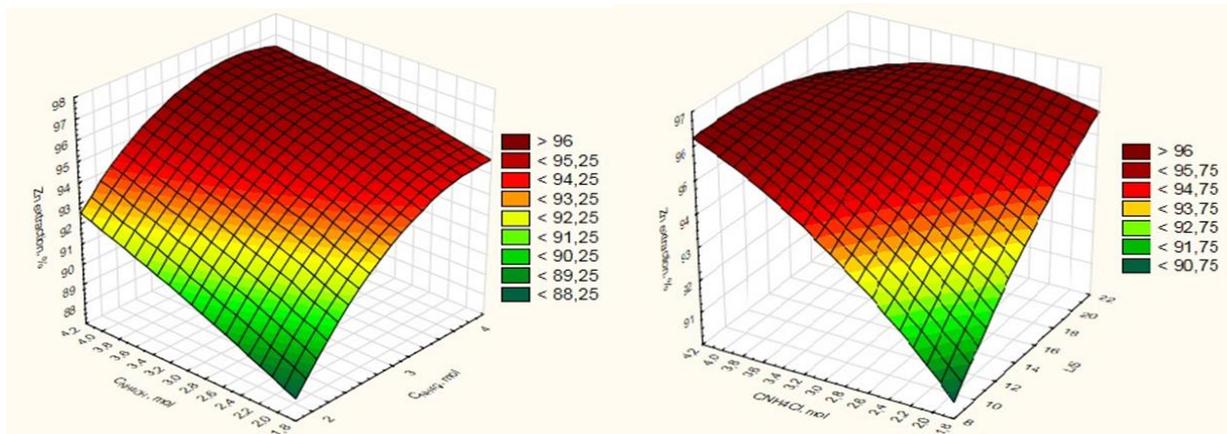
Расчётным способом определена концентрация гидроксид ионов в аммиачном растворе $\text{pOH} = 2,54$.

Значение рН раствора гидроксида аммония (NH₄OH) при концентрации его 1 моль/дм³ равно 11, отсюда определена рН аммиачно-хлоридного раствора 8,46.

Полученные данные подтверждают смещение равновесия в устойчивом (по природе «буферном») аммиачно-хлоридном растворе при добавлении одноименных ионов (т.е. раствора аммиака), что ранее не было учтено. Следовательно, значения рН соответствуют диапазону, где преобладающим являются комплексы с координационным числом 2, что и представлено на диаграмме (рисунок 5). Эксперименты по выщелачиванию проведены с учетом того, что цинк в растворе находится в виде комплекса $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$.

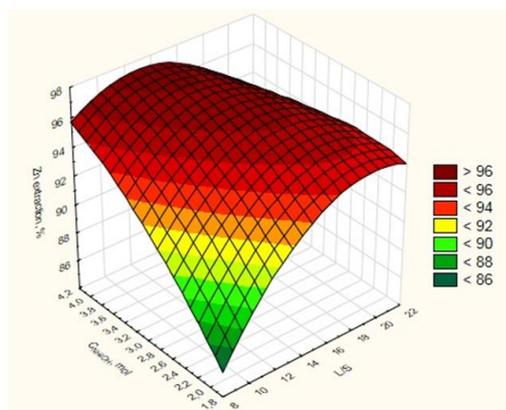
Опыты по выщелачиванию вельц-возгонов пыли ЭДП проводили в лабораторном масштабе, в реакционном стакане при механическом перемешивании и нормальных условиях.

Фильтрат, кек и промводу анализировали на содержание Zn и Pb. Анализ растворов проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре. На основании полученных результатов в программе построены поверхности извлечения цинка от варьируемых параметров, составлены уравнения для каждой поверхности и проведен расчет оптимальных условий выщелачивания для двух факторов при фиксированном третьем (рисунок 6).



а

б



в

Рисунок 6 – Зависимости извлечения цинка в раствор при постоянных оптимальных значениях: а - Ж:Т=15, б – концентрация NH_4OH = 4 М, в – концентрация NH_4Cl = 4 М

Обработка результатов планируемого эксперимента позволила определить оптимальные параметры процесса выщелачивания цинка из возгонов вельцевания пылей ЭДП: концентрация хлорида аммония – 4М, концентрация свободного аммиака – 4М, соотношение Ж:Т – 15.

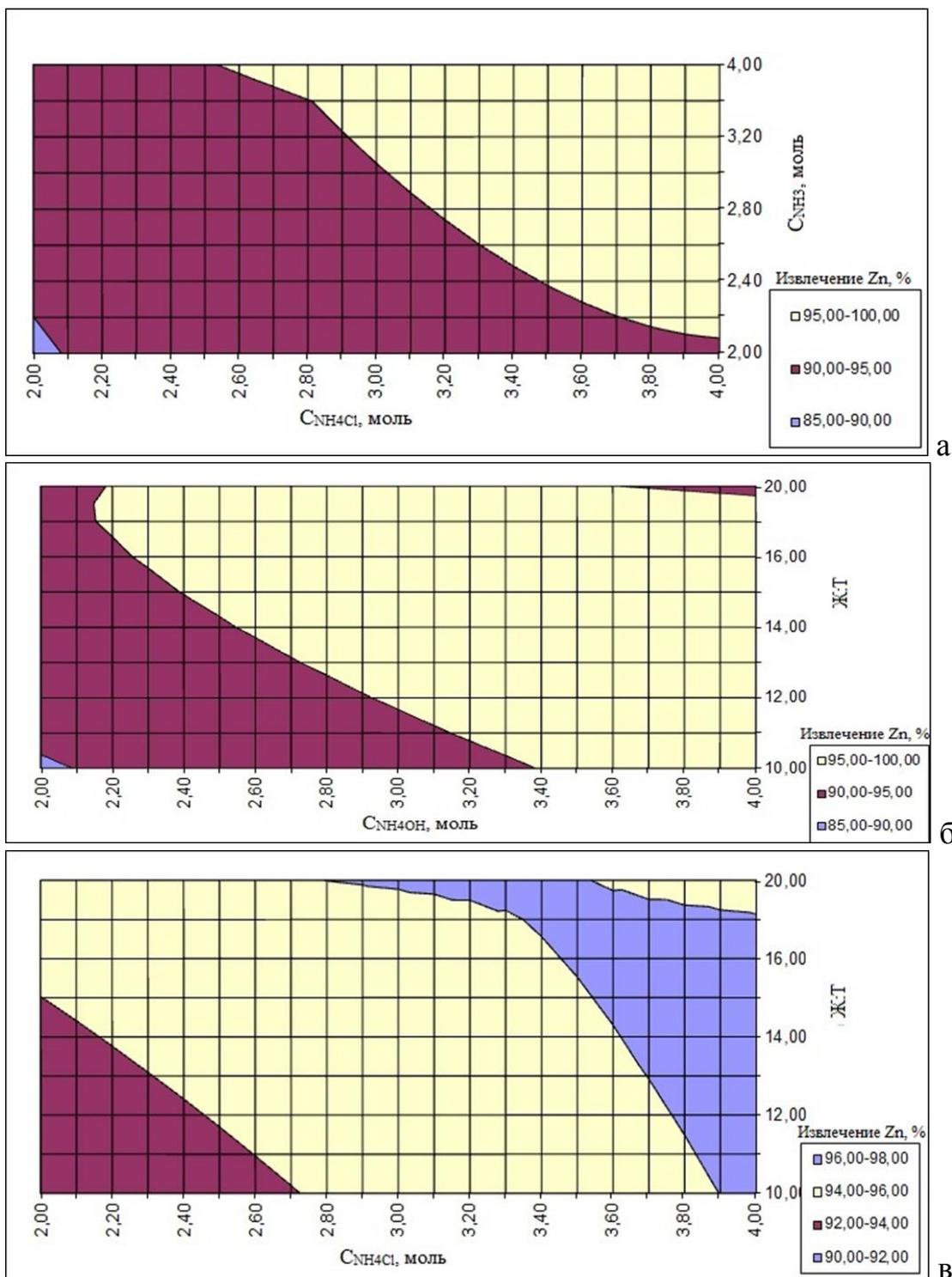


Рисунок 7 – Целевая функция зависимости варьируемых параметров при фиксированном третьем: а - Ж:Т=15, б – концентрация $\text{NH}_4\text{OH} = 4 \text{ M}$, в – концентрация $\text{NH}_4\text{Cl} = 4 \text{ M}$

При оптимальных условиях извлечение цинка в раствор (по полученным экспериментальным данным) превышает 96 %; полученные растворы пригодны для дальнейших операций очистки и электроэкстракции цинка.

Графическим и расчетным способами определен первый порядок реакции по компоненту. Константу скорости процесса образования продукта реакции определяли при температурах 293 К и 313 К по изменению массовой доли

комплекса в единицу времени. Получены значения 17, 94 мин⁻¹ и 27, 84 мин⁻¹, соответственно. Величина энергии активации равна 16,67 кДж/моль. По совокупности признаков можно сделать вывод о том, что процесс выщелачивания протекает преимущественно во внешнедиффузионной области.

В четвертой главе изучено поведение примесей при аммиачно-хлоридном выщелачивании; основной примесью, которая негативно влияет на последующую стадию электроэкстракции, является свинец. Изучены формы нахождения свинца в растворе выщелачивания, графическая диаграмма представлена на рисунке 8.

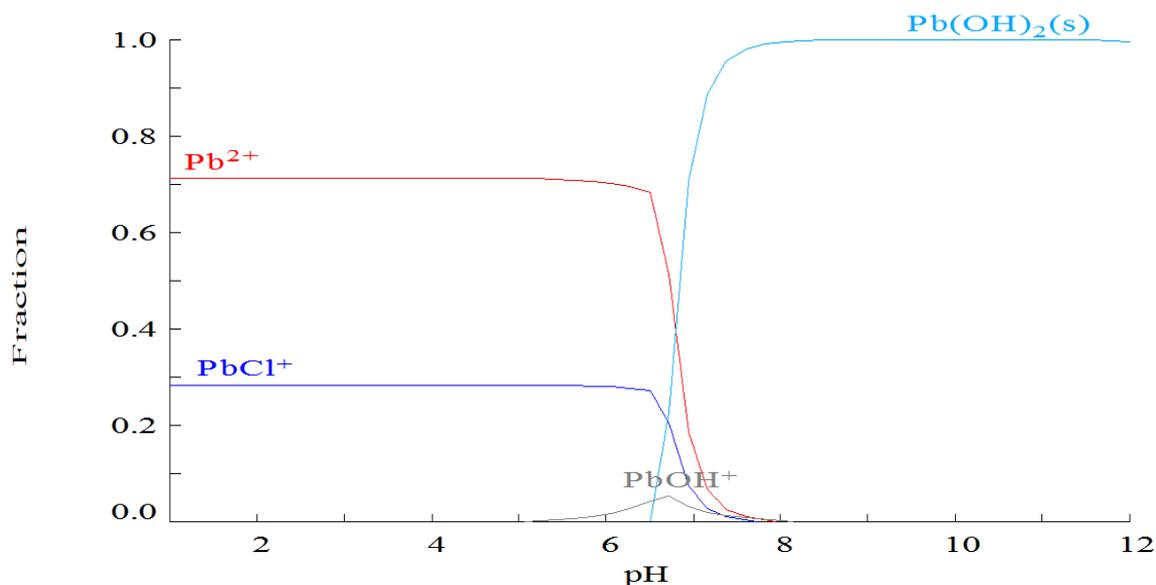
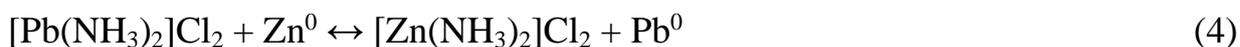


Рисунок 8 – Формы присутствия комплексов свинца в зависимости от значений pH раствора

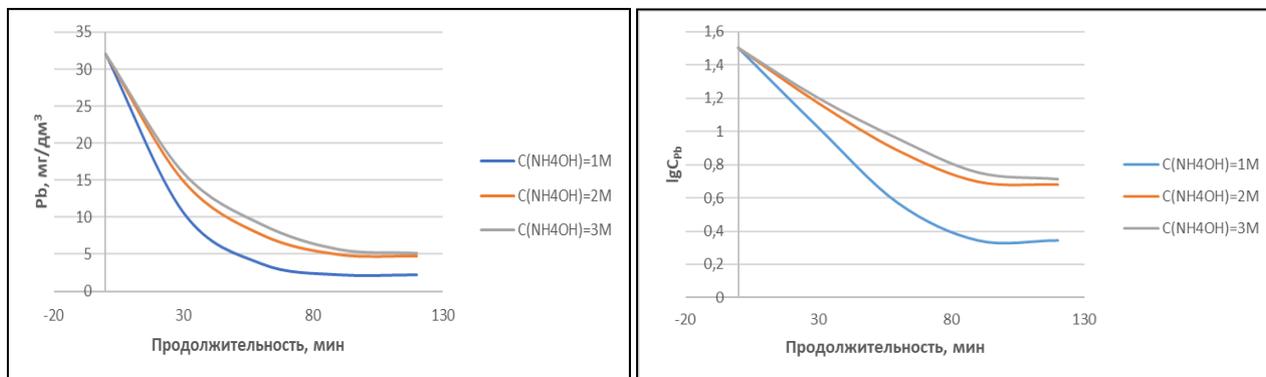
Установлены оптимальные параметры: расход цинковой пыли, продолжительность контакта и концентрация аммиака. Определены кинетические зависимости процесса цементации свинца на цинковой пыли в аммиачной среде, показано, что процесс протекает во внутридиффузионном режиме

Реакция цементации свинца цинковой пылью.



Скорость процесса цементации при отсутствии побочных реакций выражается массой вытесняемого металла, осевшего на поверхности вытесняющего металла в единицу времени, или массой вытесняющего металла, переходящего в ионное состояние. Принимая во внимание данное утверждение, выведено уравнение цементации. При условии, что полученное уравнение оправдывается в условиях неопределенного гидродинамического режима, то зависимость логарифма остаточной концентрации свинца от продолжительности цементации становится линейной.

На рисунке 9 а и б представлены зависимости остаточной концентрации свинца в электролите в процессе цементации от его продолжительности. Видно, что линейный участок на рисунке 9 б наблюдается в начальный период, до продолжительности процесса 60 мин. Следовательно, можно утверждать, что на первой стадии цементационный процесс контролируется скоростью диффузии.

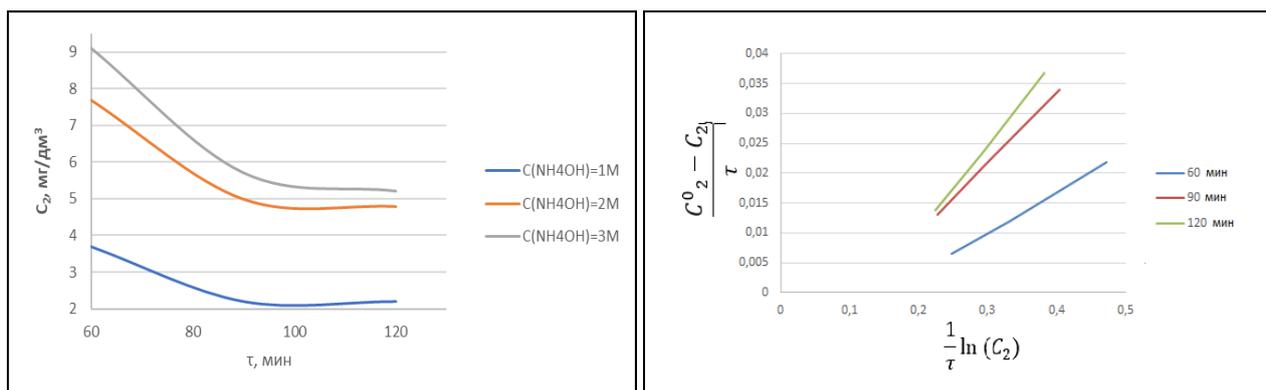


а

б

Рисунок 9 – Зависимости остаточной концентрации свинца (а) и логарифм остаточной концентрации свинца (б) в электролите от продолжительности

Второй период цементации (от 60 до 120 мин процесса) протекает с явным уменьшением скорости процесса. Можно предположить изменение контролирующей стадии. Наиболее вероятным является предположение, что восстановление ионов вытесняемого металла происходит на наружной поверхности, а скорость процесса определяется диффузией ионов вытесняющего металла через поры цементного осадка. Тогда этот отрезок кривой становится линейным в координатах Дроздова



а

б

Рисунок 10 – Графическое определение лимитирующей стадии на втором этапе цементации (участок от 60 до 120 мин)

Линеаризация зависимости в полулогарифмических координатах свидетельствует о внутридиффузионном характере торможения на втором этапе цементации.

В *пятой главе* изучен процесс электроэкстракции цинка из аммиачно-хлоридных растворов, рассчитан потенциал, соответствующий осаждению цинка из аммиачного комплекса ($E^0_{[Zn(NH_3)_2]^{2+}/Zn} = -0,938$ В), выбраны материалы для изготовления катода и анода.

Изучение анодного и катодного процессов при электроэкстракции цинка из аммиачно-хлоридных растворов проводили методом снятия поляризационных кривых на электрохимической станции с установкой вращающегося диска.

Установлено, что при уменьшении концентрации ионов цинка последовательно возрастает предельная плотность катодного тока и потенциал начала восстановления цинка смещается в электроотрицательную область. На рисунке 11 представлена зависимость влияния концентрации цинка на катодный процесс при концентрации цинка 0,07-0,7М.

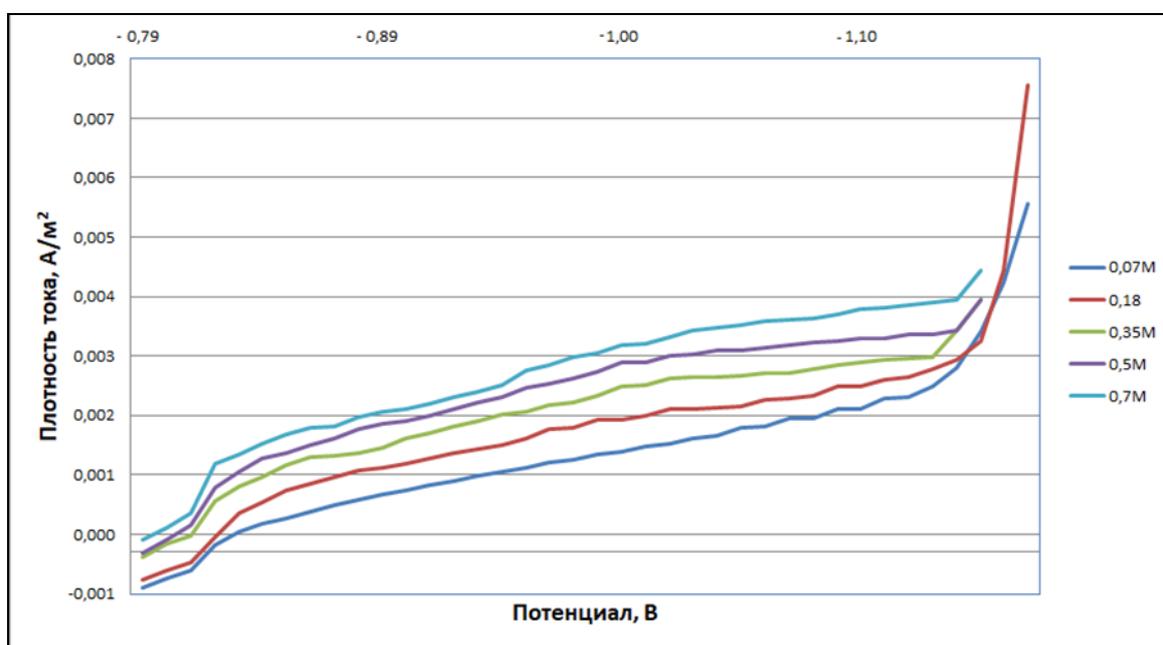


Рисунок 11 – Влияние концентрации цинка на катодный процесс. Концентрация цинка 0,07-0,7М

Изучен анодный процесс при электроэкстракции цинка из аммиачно-хлоридного электролита. Зависимость влияния концентрации ионов аммония на анодный процесс представлена на рисунке 12. Полученные данные подтверждают теоретические предположения, что окисление хлоридов начинается при 1 В и заканчивается примерно около 1,6 В.

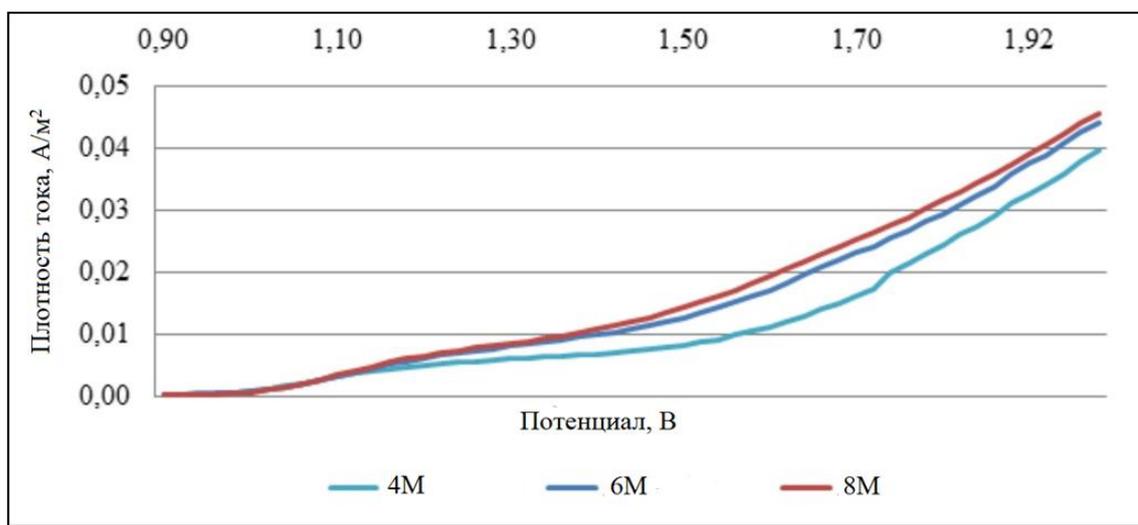
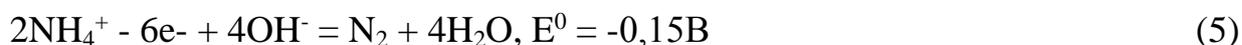


Рисунок 12 – Зависимость влияния концентрации ионов аммония на анодный процесс

При потенциале, превышающем 1,6 В начинает выделяться кислород, что может приводить к образованию нежелательных продуктов окисления, таких как НОСl или ОСl^- .

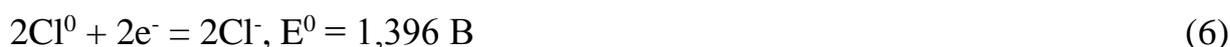
В около анодном пространстве протекают реакция окисления и восстановления.

Реакция окисления:



Азот в ионе аммония в низшей степени окисления – восстановитель. Окислителем в такой системе оказывается атомарный активный хлор.

Реакция восстановления:



Значительное превышение потенциала окислителя над потенциалом восстановителя свидетельствует о термодинамической вероятности этих реакций.

Изучен механизм образования хлорид ионов в условиях электроэкстракции цинка из аммиачно-хлоридных электролитов. Хлор в электролите присутствует в форме хлорид-иона, который взаимодействует со свободным аммиаком. В таком случае, в системе вовремя электроэкстракции будет выделяться газообразный азот.

В ходе исследований было выявлено, что наиболее устойчивым материалом для изготовления анодов является графит; катода – нержавеющая сталь. Рассчитано перенапряжение водорода на нержавеющей стали и титане, $\eta_{\text{Fe}} = 0,922 \text{ В}$, $\eta_{\text{Ti}} = 1,647 \text{ В}$.

Оптимальная плотность тока для электроэкстракции цинка из аммиачно-хлоридных растворов составляет $200\text{--}250\text{ А/м}^2$, выход по току достигает 91-94 %. По данным рентгенофлуоресцентного анализа содержание цинка в катодном осадке составило 99,99 %, что соответствует марке цинка ЦВ 9. Полученные осадки представлены на рисунке 13 и 14.

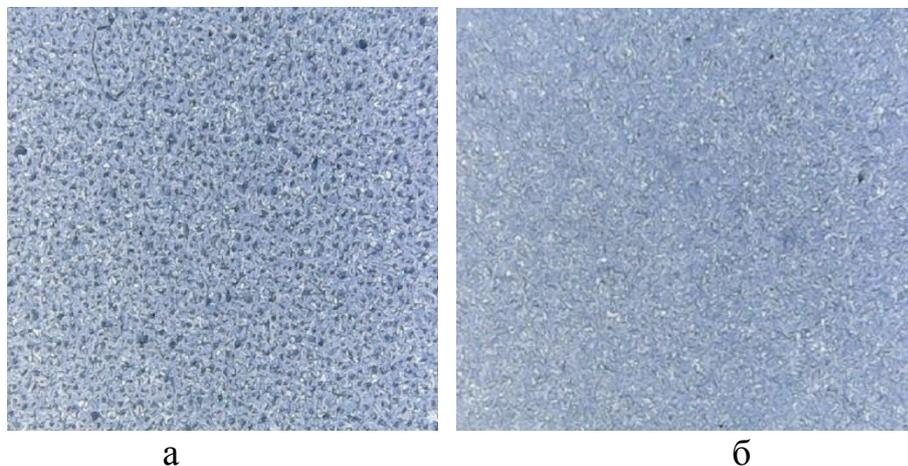


Рисунок 13 – Микрофотографии катодной поверхности (100-кратное увеличение), катод из нержавеющей стали с осажденным цинком (а – плотность тока 200 А/м^2 , $\tau=90$ мин; б – плотность тока 250 А/м^2 , $\tau=90$ мин)

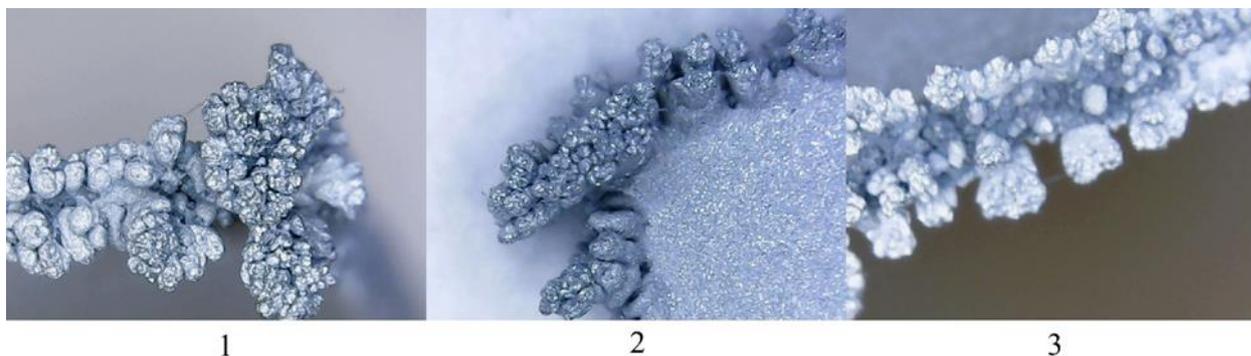


Рисунок 14 – Изображение дендритов на краях катода:
1 – левый угол катода, 2 – правый угол катода, 3 – торец катода

На основании полученных данных построены зависимости выхода по току от плотности тока на разных материалах катодов (рисунок 15).

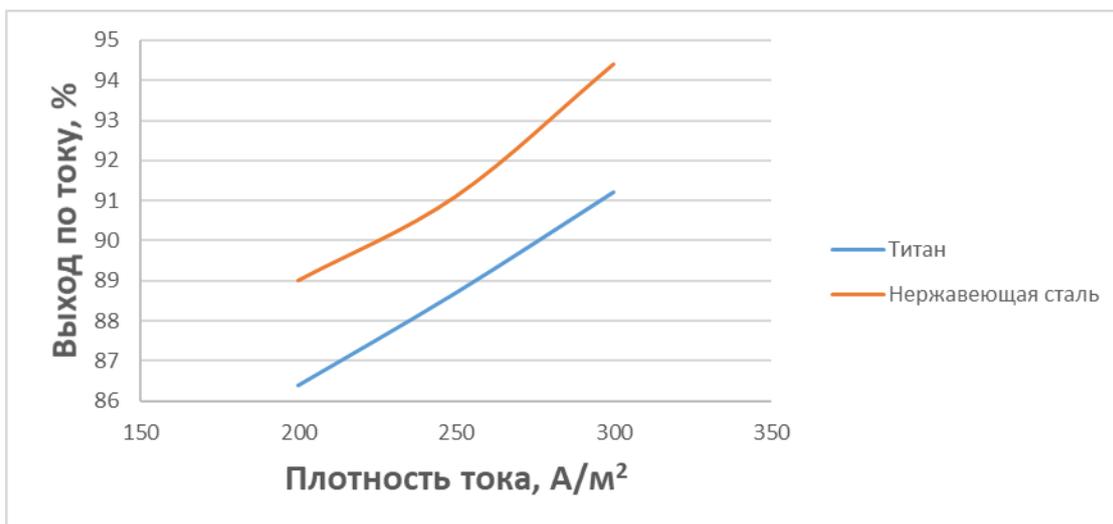


Рисунок 15 – Зависимость выхода по току от плотности тока для различных материалов катодов

При повышении плотности тока выход по току увеличивается (при одном и том же межэлектродном расстоянии). Это можно объяснить тем, что при повышении плотности тока количество металла, выделяющегося на катоде, увеличивается, а потери металла либо остаются неизменными, либо возрастают в меньшей степени, чем количество металла, выделяющегося на катоде.

В *шестой главе* приведена предлагаемая принципиальная схема переработки пыли ЭДП (Рисунок 16). Полученные данные исследований позволили рассчитать материальный баланс принципиальной технологической схемы переработки вельц-возгонов пылей ЭДП.

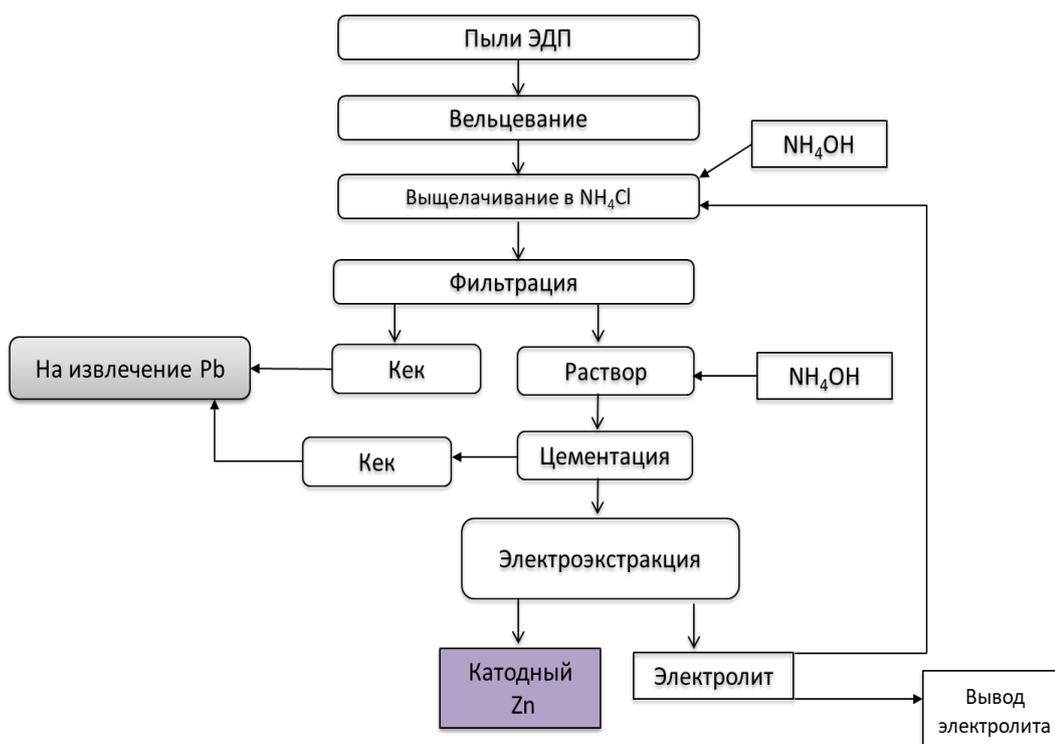


Рисунок 16 – Принципиальная схема переработки пыли ЭДП

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе, получены следующие основные научные и практические результаты:

1. Анализ литературных источников показал, что в настоящее время отсутствует в промышленности технология переработки пыли ЭДП с получением компактного цинка. Актуально исследование процессов, протекающих при аммиачно-хлоридном выщелачивании, а также при электроэкстракции цинка из растворов, полученных после выщелачивания.

2. Исследован химический и фазовый состав пыли ЭДП, проведено прямое выщелачивание пыли в аммиачно-хлоридном растворе, показатель извлечения цинка в раствор не превышал 60-62 % даже при повышенной температуре или концентрации аммиака, что связано с высоким содержанием в пыли ЭДП устойчивого феррита цинка. Подтверждена необходимость предварительной термической обработки пыли ЭДП.

3. Рассмотрен вариант предварительного спекания пыли ЭДП с оксидом кальция. Оптимальные показатели для максимального извлечения – соотношение $\text{Ca/Fe}=1,7$; температура спекания $900\text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность спекания 1 час. В связи с высоким расходом CaO и необходимостью утилизировать Ca-Fe кеки, в качестве предварительной обработки наиболее эффективно одностадийное вельцевание.

4. Объектом исследований выбраны возгоны первой стадии вельцевания пыли ЭДП. Основными компонентами возгонов являются цинк, свинец и железо, которые преимущественно находятся в оксидной форме, что подтверждено результатами рентгенофазового анализа. Состав подобных продуктов варьируется в зависимости от исходного состава пыли и условий вельцевания.

5. Аммиачно-хлоридное выщелачивание цинка позволяет селективно извлекать цинк из вельц-возгонов пылей ЭДП, извлечение цинка более 96 %. При этом хлор, присутствующий в пыли, циркулирует в системе и позволяет регенерировать электролит.

6. На основании результатов экспериментов по извлечению цинка при выщелачивании построены поверхности, получены уравнения, описывающие эти поверхности. Определены оптимальные параметры процесса $C_{\text{NH}_4\text{Cl}}=4\text{M}$, $C_{\text{NH}_4\text{OH}}=4\text{M}$, $\text{Ж:Т}=15$.

7. Рассчитана энергия активации реакции при оптимальных условиях выщелачивания, $E_{\text{акт}}=16,67\text{ кДж/моль}$. Определены константы скорости при 293 K и 313 K ($K_{293}=17,94\text{ мин}^{-1}$ и $K_{313}=27,84\text{ мин}^{-1}$) и порядок реакции по компоненту $n=1$. Установлено, что процесс аммиачного выщелачивания протекает преимущественно во внешнедиффузионной области.

8. Изучены термодинамические характеристики поведения примесей при выщелачивании. Определены кинетические параметры процесса цементации свинца на цинковом порошке в аммиачно-хлоридных растворах. Установлено, что процесс проходит во внутридиффузионном режиме.

9. Изучен процесс осаждения цинка на катоде в аммиачно-хлоридных растворах, получены потенциодинамические кривые, которые характеризуют

процесс выделения цинка при потенциале около $-0,94$ В, что соответствует рассчитанному потенциалу осаждения цинка из аммиачного комплекса. Установлено, что при уменьшении концентрации ионов цинка закономерно снижается предельная плотность катодного тока и потенциал начала восстановления цинка смещается в электроотрицательную область.

10. Изучен анодный процесс при электроэкстракции цинка из аммиачно-хлоридного электролита. Полученные данные подтверждают теоретические предположения о диапазоне потенциалов окисления хлоридов $1-1,6$ В. Установлено отсутствие выделения хлора на аноде.

11. Подтверждены предположения о механизме протекания реакций при электроэкстракции цинка из аммиачно-хлоридных растворов. На аноде происходит выделение газообразного азота, образующегося при взаимодействии активного атомарного хлора с аммиаком, что обеспечивает регенерацию электролита и возможность возврата его в голову процесса на выщелачивание.

12. В ходе исследований были выбраны материалы для изготовления анода – графит; катода – нержавеющая сталь. Оптимальная плотность тока для электроэкстракции цинка из аммиачно-хлоридных растворов составляет $200-250$ А/м². Выход по току достигает $91-94$ %. По данным рентгенофлуоресцентного анализа содержание цинка в катодном осадке составило $99,99$ %, что соответствует марке цинка ЦВ.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

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

1. Воинков Р.С. Особенности выщелачивания свинца из промпродуктов шламового производства промышленными комплексами/ Р.С. Воинков, С.А. Мاستюгин, А.А. Королев, В.Г. Лобанов, **Ю.И. Топоркова** // *Металлург.* – 2015. – № 8. – С. 89-93; 0,5 п.л. / 0,1 п.л.

Voinkov R.S. Features of the leaching of lead from slurry-production middlings by industrial complexons / R.S. Voinkov, S.A. Mastuygin, A.A. Korolev, V.G. Lobanov, **Y.I. Toporkova** // *Metallurgist.* – 2015. – V.59 – № 7-8. – p. 733-739; 0,5 п.л. / 0,1 п.л. (Scopus, Web of Science)

2. **Toporkova Y.** Ammonia leaching research of EAF dusts after Wealz-process / Y. Toporkova, S. Mamyachenkov, O. Anisimova, D. Prodanova // *Metal 2019 - 28th International conference on metallurgy and materials, conference proceedings.* – 2019. – №1 – p. 1387-1392, 0,3 п.л. / 0,1 п.л. (Scopus, Web of Science)

3. Mamyachenkov S. Studies on the regularities of the steelmaking zinc-bearing dusts leaching in ammonium chloride solutions / S. Mamyachenkov, O. Anisimova, **Y. Toporkova**, D. Prodanova // *Non-ferrous metals.* – 2019. – V.47 – №2 – p.17-22, 0,5 п.л. / 0,1 п.л. (Scopus, Web of Science)

4. **Toporkova Y.** An influence of EAF dust calcining conditions on zinc leaching efficiency in ammonium-chloride media / Y. Toporkova, D. Prodanova, O. Anisimova // Solid State Phenomena. – 2020. – V.299, p. 963-967, 0,3 п.л. / 0,1 п.л. (Scopus)

Патенты:

5. Способ извлечения сурьмы и свинца: пат. № 2590781 Рос. Федерация : МПК С22В 13/00, С22В 30/02, С22В 3/12, С22В 3/20 / Королев А.А., Мастюгин С.А., Финеев Д.С., Воинков Р.С., Лобанов В.Г., **Топоркова Ю.И.**; патентообладатель ОАО «Уралэлектромедь». – № 2015107649; заяв. 03.04.2015 ; опубл. 07.10.2016, Бюл. № 10.

Другие публикации:

6. Костина Д.А. Исследование процесса выщелачивания пыли электродуговой плавки в аммиачно-хлоридных системах / Д.А. Костина, **Ю.И. Топоркова** // Сборник трудов XXI Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения» 16-18 мая 2017, г. Новокузнецк. – Новокузнецк, 2017. – С. 157-159; 0,16 п.л./0,1 п.л.

7. Костина Д.А. Исследование выщелачивания первичных вельц-возгонов пыли ЭДП в аммиачно-хлоридных растворах / Д.А. Костина, **Ю.И. Топоркова** // Сборник трудов XXII Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения» 13-15 июня 2018, г. Новокузнецк. – Новокузнецк, 2018. – С. 344-346; 0,16 п.л./0,1 п.л.

8. **Топоркова Ю.И.** Выщелачивание цинка из пылей ЭДП в аммиачно-хлоридных растворах / Ю.И. Топоркова, Д.А. Костина, С.В. Мамяченков, О.С. Анисимова // Сборник докладов V Международной молодежной научной конференции, посвященной памяти Почетного профессора УрФУ В.С. Кортova «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2018» 14-18 мая 2018, г. Екатеринбург. – Екатеринбург, 2018. – С. 104-105; 0,16 п.л./0,06 п.л.

9. Кийко А.А. Переработка вторичного цинксодержащего сырья / А.А. Кийко, **Ю.И. Топоркова**, О.Б. Колмачихина // Сборник докладов IX Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологий переработки углеводородных и минеральных ресурсов» 24-26 апреля 2019, г. Иркутск. – Иркутск: Изд-во ИРНТУ, 2019. – С. 170-171; 0,2 п.л./0,06 п.л.

10. Кийко А.А. Исследования по переработке пылей в аммиачно-хлоридных растворах с получением катодного цинка / А.А. Кийко, **Ю.И. Топоркова**, О.Б. Колмачихина // Сборник докладов XXIV Международной научно-технической конференции «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья» 9-12 апреля 2019, г. Екатеринбург. – Екатеринбург, 2019. – С. 208-210; 0,25 п.л./0,1 п.л.

11. Кийко А.А. Research of the EAF dusts processing in ammonium chloride media with producing cathode zinc / А.А. Кийко, **Ю.И. Топоркова**, О.Б. Колмачихина, С.В. Мамяченков // Сборник докладов Fundamental science and technology - promising developments 18-19 марта 2019 г. North Charleston, USA. – Екатеринбург, 2017. – С. 287-289; 0,25 п.л./0,1 п.л.

12. Кийко А.А. Исследования электроэкстракции цинка из растворов выщелачивания вторичного цинксодержащего сырья / А.А. Кийко, **Ю.И. Топоркова**, О.Б. Колмачихина // Сборник докладов IV Конгресса с международным участием и научно-технической конференции молодых ученых по переработке и утилизации техногенных образований «ТЕХНОГЕН – 2019» 18-21 июня 2019, г. Екатеринбург. – Екатеринбург, 2019. – С. 249-252; 0,3 п.л./0,15 п.л.