

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **Якорнова Сергея Александровича**
«Технология переработки цинксодержащих пылей дуговых сталеплавильных печей с получением цинкового порошка», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.2 Металлургия черных, цветных и редких металлов

Актуальность темы исследования обусловлена необходимостью вовлечения в переработку техногенного сырья в связи с ужесточением требований к экологии. Пыли дуговых сталеплавильных печей (ДСП) являются ценным цинксодержащим техногенным сырьем, накопление которого в России к настоящему времени оценивается в объеме 500 млн. т., при этом, на цинковых заводах РФ пыли ДСП в качестве сырья практически не используют. В связи с этим весьма актуальной является проблема вовлечения пылей черной металлургии в рециклинг цинка с получением конкурентноспособных видов товарной продукции, в частности, цинковых порошков, спрос на которые ежегодно увеличивается.

Структура и анализ работы

Диссертационная работа состоит из введения, 8 глав, заключения, списка литературы из 224 наименований использованных источников отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 330 страницах машинописного текста, содержит 134 рисунка, 81 таблицу, 11 приложений.

Во введении обоснована актуальность увеличения сырьевой базы производства цинка за счет вовлечения в переработку цинксодержащих отходов черной металлургии – пылей ДСП. Определены задачи и направления исследования, отмечена многостадийность существующих технологических схем переработки пылей ДСП.

В первой главе представлен анализ результатов исследований зарубежных и отечественных авторов в области переработки пылей ДСП и анализ существующих технологий, находящихся как в стадии опробования, так и в стадии реализации. Показано, что существует широкий спектр пирометаллургических, гидromеталлургических и комбинированных технологий переработки пылей ДСП, которые, однако не нашли широкого применения по причине многостадийности, энергозатратности, низкой селективности выделения компонентов пылей или невозможностью получить продукты, которые бы удовлетворяли требованиям потребителей. На основе анализа научной и патентной литературы, касающихся различных способов переработки пылей ДСП, автором сделано заключение о перспективности применения комбинированных пиро- и гидromеталлургические схем с

первоначальной возгонкой цинка и последующим выщелачиванием возгонов с получением товарного продукта. Показано, что разработка эффективной технологии, направленной на увеличение рециклинга цинка особенно актуальна для отечественной металлургии цинка. Сформулированы задачи и основные направления теоретических, лабораторных и опытно-промышленных исследований.

Во второй главе приведены результаты исследований химического и фазового составов пылей ДСП. Пыль электросталеплавильного производства имеет в своем составе более 15% цинка и около 30% железа, поэтому ее можно рассматривать в качестве перспективного сырья для цинковой промышленности, а после извлечения ценного цинка – как сырье для черной металлургии. Цинк содержится как в оксидной (ZnO), так и в ферритной ($ZnFe_2O_4$) 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 представлено теоретическое обоснование использования оксида кальция в процессе прокалки пылей ДСП. Автором были проанализированы работы зарубежных авторов по разрушению феррита цинка термической обработкой его в присутствии оксида кальция с получением оксида цинка и феррита кальция. Диссертантом предложено использовать в экспериментах по исследованию механизма твердофазного взаимодействия методику диффузионных отжигов, особенностью которой является отжиг тесно прижатых таблеток исходных оксидов, в процессе которого за определенное время при фиксированной температуре между таблетками вырастает слой продукта реакции толщиной δ , анализ изменения величины которого во времени позволяет описать кинетику взаимодействия оксидов и определить, в каком режиме может осуществляться процесс: в кинетическом или диффузионном.

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

Соискателем проведены кинетические исследования роста диффузионного слоя в зависимости от температуры и продолжительности отжига. На основании обработки кинетических кривых установлено, что процесс обменного взаимодействия протекает в режиме твердофазной диффузии с энергией активации 261 кДж/моль и предположительно лимитируется диффузией оксида кальция, о чем свидетельствует близость его энергии

активации диффузии (271 кДж/моль) к энергии активации обменного взаимодействия.

В четвертой главе представлены результаты опробования предлагаемой технологии прокатки пылей ДСП в трубчатых печах. Определены оптимальные параметры 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. В результате выполненных лабораторных исследований по спеканию пылей ДСП с кальцийсодержащей добавкой получены параметры процесса, обеспечивающие последующую растворимость цинка более 90 %: температура – 1000-1100 °С; продолжительность спекания – 3-4 ч; добавка кальцийсодержащего флюса – не менее 30 % в пересчете на СаО. Показано, что после спекания пыли ДСП с оксидом кальция основными фазами спека являются оксид цинка и двухкальциевый феррит.

В пятой главе представлены результаты исследования по определению оптимальных режимов выщелачивания спека. Показано, что наиболее высокие степени извлечения цинка в раствор (87,5 и 89,6 %) достигнуты при Ж:Т = 9:1 и концентрациях 7 и 9 моль/дм³ NaOH.

Методом многомерного регрессионного анализа и компьютерным моделированием выведены регрессионные уравнения – полиномы первой и второй степеней (2D–5D), отражающие зависимость растворения цинка (Y_i) от значений параметров (X_j) процесса (Ж:Т; концентрация гидроксида натрия; температура процесса; продолжительность выщелачивания). Выявленные средние расхождения между экспериментальными и рассчитанными значениями степени выщелачивания цинка не превышают 5 %.

Полученные автором экспериментальные данные с использованием методики «начальных скоростей» обработаны в системах уравнений, описывающих различные механизмы процесса растворения. 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.

В шестой главе представлены результаты исследований цементационной очистки цинкатных растворов от свинца цинковым порошком. Автором установлено, что закономерности осаждения свинца из цинкатных растворов практически не отличаются от аналогичных при цементации примесей цинковым порошком из серноокислых растворов, а также для цементации золота из цианистых растворов.

В *седьмой главе* изучены процессы электроосаждения цинка (с формированием осадков) из цинксодержащих растворов как прошедших предварительную очистку от примесей свинца, так и не подвергавшихся цементационной очистке. В лабораторных условиях исследовано влияние основных параметров (концентрации цинка, плотности тока, температуры) электровыделения цинка из щелочного цинксодержащего раствора на характеристики образующегося цинкового порошка.

Автором обнаружен экстремальный характер зависимости выхода по току от плотности тока, установлен оптимальный диапазон плотности тока от 1000 до 2000 А/м², при котором возможно получение высоких значений выхода цинка по току – более 90 % с удельным расходом электроэнергии менее 3500 кВт·ч/т.

Диссертантом установлено влияние концентрации свинца на форму и размер частиц цинковых порошков, полученных при электроэкстракции из очищенных и неочищенных от свинца растворов.

В *восьмой главе* представлены результаты пилотных и опытно-промышленных испытаний комплексной технологии переработки пылей ДСП с получением цинкового порошка и железо-кальциевого осадка, а также результаты использования продуктов в процессах очистки от примесей растворов в металлургии цинка, цементации золота и в строительной индустрии для производства цемента, соответственно.

Диссертантом проведены масштабные испытания по отработке и подтверждению режимных параметров технологических операций, полученных в ходе лабораторных исследований: окатывание, спекание, выщелачивание, очистка растворов, электроэкстракция. Для проведения испытаний были созданы оригинальные технологические установки для электроэкстракции цинка. В рамках опытно-промышленных испытаний выполнена оценка влияния условий электроэкстракции на распределение размеров частиц цинкового порошка в зависимости от температуры и концентрации цинка в растворе.

По результатам всех проведенных соискателем исследований разработана технологическая схема переработки пыли ДСП с получением цинкового порошка и железо-кальциевого осадка.

Автором в результате проведенных исследований показано, что:

- экспериментальный цинковый порошок можно использовать для цементационной очистки цинксодержащих сульфатных растворов АО «Челябинский цинковый завод», при этом достигается экономия как непосредственно цинкового порошка, так и применяемых при цементации стандартных реагентов, а также для цементации золота из цианистых растворов;

- железо-кальциевый осадок с содержанием цинка ~2 %, железа 24,8 %, кальция 32,5 % – в качестве железосодержащей добавки при производстве цемента, закладки горных выработок;

- Pb-Zn кек (цементный осадок) – в зависимости от содержания цинка и свинца в качестве сырья на действующих предприятиях по производству цинка, например, при выщелачивании вельц-оксидов.

Технико-экономическая оценка предлагаемой автором технологии переработки пылей ДСП с получением цинкового порошка и железо-кальциевого продукта показала, что срок окупаемости проекта без учета срока строительства составляет 6,7 лет при капитальных затратах 7 890,2 млн. руб.

Научная новизна исследования:

– 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;

– предложена схема диффузии элементов внутри фазы феррита цинка в результате взаимодействия ее с оксидом кальция и впервые установлено образование зональной структуры (3 зоны) внутри фазы феррита цинка;

– 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;

– 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;

– 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):1; $V = 20$ рад/с; $T = 363$ К);

– доказано, что при $C_{NaOH} \leq 9$ моль/дм³, Ж:Т = 9:1 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 цинка из цинксодержащих растворов. Выявленные закономерности позволяют прогнозировать получение товарного продукта с заданными свойствами и минимизировать количество тестовых экспериментов;

– полученные в ходе исследования данные служат фундаментальной основой для разработки и промышленной реализации новой технологии переработки ранее складированных 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.

Достоверность полученных результатов, выводов и рекомендаций основана на использовании стандартных методик исследования, современного оборудования и специализированного программного обеспечения, подтверждается сходимостью результатов теоретического и экспериментального моделирования, их соответствием известным данным в области теории и практики металлургических процессов.

По теме диссертации автором опубликована 41 работа, том числе 18 научных статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ и определенных Аттестационным советом Уральского федерального университета, из них 15 статей опубликованы в журналах, индексируемых в международных базах данных цитирования Scopus и Web of Science. Автор имеет 7 патентов Российской Федерации на изобретений, работа достаточно широко апробирована на национальных и международных форумах различного уровня.

Имеются акты пилотных испытаний по апробации предлагаемой технологии в условиях АО «Челябинский цинковый завод», опытно-промышленных испытаний щелочного способа получения цинкового порошка на опытно-промышленной установке АО «Уралэлектромедь», опробования железо-кальциевого шлама в качестве компонента смеси для закладки горных выработок в АО «Учалинский горно-обогатительный комбинат».

Диссертация написана научным, технически грамотным языком. Текст автореферата отвечает основному содержанию диссертации; производит

благоприятное впечатление качество оформления и представления иллюстративного материала в работе.

Вместе с тем при ознакомлении с диссертацией возникли *вопросы и замечания*:

1. На стр. 51 текста диссертации (раздел 3.2), на рис. 3.1 кривые изменения мольной доли CaO и ZnFe_2O_4 в начальной точке при соотношении $\text{CaO}:\text{ZnFe}_2\text{O}_4=1:1$, по-видимому, должны совпадать. Следует также пояснить размерность «кмоль» по оси ординат.
2. Автором рекомендовано проводить окатывание пылей ДСП в смеси с CaO с использованием технического лигносульфоната. Отмечено ли автором влияние продуктов термического разложения данного связующего на показатели последующих операций – выщелачивания и электроэкстракции цинка?
3. В тексте часто встречается термин «растворимость цинка», тогда как этот параметр рационально было бы заменить на «извлечение цинка в раствор» или «долю кислоторастворимого цинка».
4. В разделе 5.2, в таблице 5.2 (стр. 97) показано соответствие гидроксоформ соединений цинка и величины рН. Число лигандов в комплексах именуется координационным числом. Известно, что координационное число любого катиона величина постоянная (для цинка оно составляет 4). Необходимо пояснить, что имелось в виду?
5. В разделе 5.6 при исследовании кинетики выщелачивания имеются разночтения с результатами предыдущих экспериментов, описанных в разделах 5.4. и 5.5 и посвященных выщелачиванию и оптимизации процесса. Например, данные на рис. 5.13 (на стр. 112), отражающие зависимость степени извлечения от продолжительности при различных температурах, и данные на рис. 5.20 (стр. 128), характеризующие те же зависимости, не согласованы. Просьба пояснить.
6. В работе автором утверждается, что «При повышении концентрации NaOH в электролите уменьшается выход по току». Чем обусловлено такое влияние?
7. Встречаются незначительные пунктуационные неточности; на стр. 22 текста диссертации (глава 1) в реакциях (1)-(7) приведены единицы измерения не в системе СИ (ккал/моль); неоправданно часто встречающиеся лишние отступы и пробелы перед таблицами и после заголовков (подзаголовков) и др.

Высказанные замечания не снижают общую положительную оценку работы соискателя и носят дискуссионный характер, представленная диссертация характеризуется как самостоятельная законченная научно-

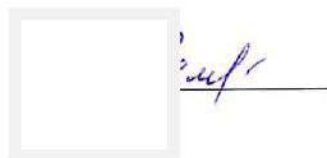
квалификационная работа, соответствует специальности 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов, отрасли технические науки.

Считаю, что диссертационная работа Якорнова С.А. отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (приказ № 450/03 от 08.05.2024), а ее автор, Якорнов Сергей Александрович, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов.

11 июня 2024 г.

Официальный оппонент:

профессор, д.т.н., заведующая кафедрой
«Metallургия цветных металлов»
ФГБОУ ВО «Иркутский национальный
исследовательский технический
университет»



Немчинова
Нина
Владимировна

664074, Россия, Иркутская область, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 83. Телефон: +7 (3952) 405-100, 405-116; e-mail: ninavn@istu.edu; ninavn@yandex.ru

Я, Немчинова Нина Владимировна, согласна на автоматизированную обработку персональных данных, приведенных в этом документе.

