

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Актуальность темы исследования обусловлена необходимостью вовлечения в переработку пыли дуговых сталеплавильных печей (ДСП) - ценного цинксодержащего техногенного сырья. На предприятиях черной металлургии накоплено более 500 млн. т этого продукта и ежегодное пополнение запасов составляет около 180 тыс. т. Комплексное извлечение из пыли ДСП цинка в товарные порошки с высокими потребительскими свойствами с одновременным использованием оксидов железа и других компонентов является, несомненно, актуальной задачей, требующей скорейшего решения.

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 отмечена высокая энергозатратность известных технологических схем переработки пылей ДСП и необходимость улучшения экологических условий на всех стадиях их переработки за счет разработки новых технологических и технических решений.

В первой главе на основе критического анализа научной и патентной литературы, касающихся различных способов переработки пылей ДСП, отмечен основной недостаток этих схем – высокий расход энергоресурсов и предложены пути совершенствования процесса прокалки пыли и последующих гидрOMETаллургических и электрохимических переделов с целью сокращения затрат и получения качественного товарного продукта. Намечены основные направления научных, лабораторных и опытно-промышленных исследований по разработке новой комплексной технологии переработки пыли ДСП.

Во второй главе приведены результаты исследований химического и фазового составов пылей ДСП. Подчеркнуто, что они являются многокомпонентными и сложными по химическому, фазовому и гранулометрическому составу материалами. 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 для получения других побочных продуктов для металлургии, горнодобывающей и цементной промышленности. Наличие в пыли прочного по отношению к различным растворителям соединения феррита цинка предопределяет многостадийный характер технологической схемы комплексной переработки пыли ДСП.

В третьей главе проанализированы результаты работ по использованию оксида кальция в процессе прокали пылей ДСП с целью разрушения феррита цинка путем создания условий для замещения оксида цинка в $ZnFe_2O_4$ оксидом кальция. Сделан вывод о недостаточной изученности механизма этой твердофазной обменной реакции и предложено использовать в экспериментах прогрессивную методику диффузионных отжигов. Выбор этой достаточно трудоемкой, но весьма информативной методики был продиктован отсутствием изменения массы навески и низким тепловым эффектом обменного взаимодействия в процессе экспериментов, что не позволяло применить широко используемые методы термогравиметрического анализа.

Проведенные диффузионные отжиги таблеток оксида кальция и синтетического феррита цинка в совокупности с микрорентгеноспектральными исследованиями контактных зон позволили выявить ряд новых научных данных о структуре контактной зоны, схеме диффузии элементов в таблетке феррита цинка, зависимости толщины диффузионного слоя от продолжительности и температуры отжига.

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

На основании проведенных исследований сделан вывод о необходимости обеспечения высокоразвитой и плотной поверхности контакта между частицами феррита цинка и оксида кальция для увеличения степени вытеснения цинка из феррита цинка кальцием.

В четвертой главе представлены результаты исследования технологии прокали пылей ДСП в трубчатых печах. Изучен процесс подготовки материала к прокалике: смешение пылей ДСП с флюсующей добавкой и формирование гранул с целью определения оптимальных параметров окатывания для повышения их прочности, минимизации потерь цинка за счет уменьшения пылевыноса, обеспечения тесного контакта между частицами оксида кальция и феррита цинка. Определены оптимальные технологические параметры прокали гранул.

Выполненные исследования по прокалке полученных гранул показали, что степень разложения $ZnFe_2O_4$ при температурах 900-1000⁰С достигает 86-92%.

В пятой главе приведены результаты исследований щелочного выщелачивания спёка, полученного при прокалке гранул, состоящего по данным фазового анализа преимущественно из феррита кальция, оксида цинка и твердого раствора не до конца прореагировавших феррита цинка и оксида кальция.

Определены оптимальные параметры выщелачивания (температура 90⁰С, Ж:Т = 9, концентрации NaOH 7 и 9 моль/дм³), при которых достигнуты высокие степени извлечения цинка в раствор 87,5 и 89,6 % и концентрации цинка в фильтрате 13,1–16,3 г/дм³.

Полученные сведения о кинетике выщелачивания цинка из спека позволяют определить дальнейшие пути интенсификации процесса: 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 с незначительным содержанием свинца от примесей цинковым порошком. Показано, что закономерности осаждения свинца из цинкатных растворов и расходы реагентов практически не отличаются от таковых при цементации примесей цинковым порошком из серноокислых растворов.

В седьмой главе исследован процесс электроэкстракции цинка из цинкатных растворов, определены параметры электроэкстракции и проведена оценка качества получаемого катодного осадка. Убедительно показано, что электроэкстракцию цинка из щелочного цинкатного раствора можно рассматривать как процесс с разрядом на катоде комплексного иона цинка, в результате происходит осаждение металлического цинка на катоде в виде губки.

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 высокого выхода цинка по току (более 90%) с расходом электроэнергии менее 3500 кВт·час/т.

Установлено влияние свинца на форму и размер частиц цинковых порошков, полученных при электроэкстракции из очищенных и не очищенных от свинца растворов: при электроэкстракции цинка из растворов, содержащих 2-5 мг/дм³ свинца, частицы порошка имеют древовидную форму и крупность

цинкового порошка составляет 25-46 мкм. В то же время 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.

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

Результаты испытаний, проведенных при параметрах, установленных в лабораторных условиях и в ходе пилотных испытаний, в целом подтвердили полученные ранее данные.

По результатам проведенных исследований разработана технологическая схема переработки пыли ДСП с получением цинкового порошка высокого качества и других товарных продуктов для использования в черной металлургии, горнодобывающей и цементной промышленности.

Исследования показали, что полученный цинковый порошок, кроме использования по прямому назначению, можно применять для цементационной очистки цинксодержащих сульфатных растворов, а также для цементации золота из цианистых растворов.

Специальными исследованиями показано, что образующиеся в ходе переработки пыли ДСП промпродукты могут быть использованы:

- железокальциевый шлам с содержанием цинка ~2%, железа 24,8%, кальция 32,5%, в качестве железосодержащей добавки при закладке горных выработок и производстве цемента;

- 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-оксида.

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 составит 15,16 тыс. т и железокальциевого продукта 171,2 тыс. т.

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.

Научная новизна исследования:

В результате выполнения диссертационной работы:

– 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 её с оксидом кальция и впервые установлено образование зональной структуры внутри фазы феррита цинка;

– показано, 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 – $1,11 \cdot 10^{-16} - 5,44 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ 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 ($C_{NaOH} = 5-10 \text{ моль/дм}^3$; Ж:Т = 4 - 9; $V = 20 \text{ рад/сек}$; $T = 363 \text{ К}$);

– доказано, что при $C_{NaOH} \leq 9 \text{ моль/дм}^3$, Ж:Т = 9 процесс протекает в *диффузионном* режиме и характеризуется значением энергии активации $E = 12,44 \text{ кДж/моль}$; при Ж:Т = 4–8; $10 \text{ моль/дм}^3 > C_{NaOH} > 9 \text{ моль/дм}^3$ процесс протекает в *кинетическом* режиме и характеризуется значением энергии активации $E = 41,57 \text{ кДж/моль}$.

Теоретическая и практическая значимость работы:

– разработаны физико-химические и технологические основы процессов, протекающих при твердофазном взаимодействии ферритных соединений цинка с оксидом кальция, установлен механизм гетерофазных реакций выщелачивания цинксодержащих фаз в щелочных средах, осуществлено моделирование процесса катодного осаждения кристаллического цинка из цинкзатных растворов. Выявленные закономерности позволяют прогнозировать получение товарных продуктов с заданными свойствами;

– на основе полученных в ходе исследования результатов разработаны научные и технологические основы новой технологии комплексной переработки техногенных отходов – пылей дуговых сталеплавильных печей;

– по результатам проведенных исследований и опытно-промышленных испытаний технология в целом и по отдельным её стадиям подготовлена к внедрению. Реализация её обеспечивает получение высококачественных цинковых порошков и железосодержащего продукта для предприятий металлургической отрасли, горнодобывающей промышленности и строительной индустрии.

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

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Изложенные в диссертации технологические разработки необходимо использовать, кроме направлений, указанных выше, при реконструкции существующих или организации новых производств по селективному извлечению цветных и редких металлов из бедного забалансового рудного сырья и техногенных материалов.

Научные результаты исследования можно рекомендовать к использованию в качестве учебно-методических материалов при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Металлургия цветных металлов».

Замечания и вопросы по диссертационной работе:

– обычно прочность гранул в металлургии оценивают не только по нагрузке на раздавливание, но и по количеству сбросов до разрушения с определенной высоты на металлическую плиту. Проводились ли такие исследования в данной работе?;

– хотелось бы услышать, рассматривались ли автором использование на стадии спекания пыли ДСП других реагентов, кроме оксида кальция?;

– в процессе спекания пыли ДСП с оксидом кальция получали возгоны с содержанием цинка 4-11 %. Какова при этом была степень перехода цинка из пыли в возгоны?;

– хотелось бы услышать, чем объясняется экстремальное изменение концентраций феррита кальция, оксида кальция и сульфата кальция вблизи границы соприкосновения таблеток (табл. 3.2)?;

– в процессе кинетических исследований щелочного выщелачивания цинка из спёка диссертант предварительными экспериментами (стр. 125) установил минимальные параметры, при которых исключается

внешнедиффузионное сопротивление в исследуемой системе. Следует пояснить, с какой целью на стр.142 им приведены параметры, при которых данная система все-таки переходит во внешнедиффузионный режим.

Другие менее значимые замечания, в т.ч. и стилистического характера, по терминологии высказаны диссертанту лично при собеседовании.

Заключение

Несмотря на ряд замечаний, имеющих частный характер и не снижающих общую положительную оценку, представленная на рассмотрение диссертация может быть классифицирована как законченная научно-квалификационная работа, обладающая научной новизной и практической ценностью. Диссертация соответствует специальности «2.6.2 Metallургия черных, цветных и редких металлов».

Работа оформлена в соответствии с требованиями ГОСТ Р 7.0.11–2011 «Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления», изложена хорошим литературным языком, отличается логичностью заключений, целостностью замысла и завершённостью его реализации. Сделанные выводы и рекомендации в целом достоверны и сомнений не вызывают. Полное представление о содержании работы дают автореферат, 36 опубликованных работ в изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, 15 публикаций в сборниках трудов Международных отечественных и зарубежных конференций, семь патентов Российской Федерации на изобретение.

Исходя из проведённой оценки актуальности избранной проблемы, степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверности и новизны, научной и практической ценности изложенных материалов считаю, что представленная работа отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук, определённым пунктом 9 Положения о присуждении учёных степеней в ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», а её автор, Якорнов Сергей Александрович, заслуживает присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности 2.6.2 Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Официальный оппонент: проф., д.т.н., академик Российской Академии наук, АО «Уральский институт металлов»




Смирнов
Леонид
— Андреевич

620062, Россия, г. Екатеринбург, ул. Гагарина, д. 14. Телефон: +7 (343) 374-03-91; E-mail: uim@ural.ru

17 июня 2024 г.

Подпись Л.А. Смирнова заверяю:

Ученый секретарь
АО «Уральский институт
металлов», к.т.н.



Селетков А.И.

Я, Смирнов Леонид Андреевич, согласен на автоматизированную обработку персональных данных, приведённых в этом документе,

(подп)