

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 проблемы исследования обусловлена интенсивной эксплуатацией не возобновляемых природных ресурсов, в том числе месторождений цинка, являющихся основным источником сырья для цинковых предприятий, что ведет к истощению запасов, существенному ухудшению экологической обстановки в регионах расположения горно-обогатительных комбинатов и металлургических производств. В связи с использованием невозможных 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 Российской Федерации образуется более 180 тыс. т/год пылей ДСП, 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.

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 и определена степень разработанности проблемы исследования, идентифицированы объекты и предметы научного поиска, указана цель и установлены задачи работы, дана оценка научной новизны, подтверждена теоретическая и практическая значимость полученных результатов, сформулированы выносимые на защиту положения.

В первой главе представлен анализ научной и патентной литературы, показывающий 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 прокалки и переработки полученных спеков 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. 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. 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 использования оксида кальция в процессе прокалки пылей ДСП, представленные в работах Chairaksa-Fujimoto R. (Hydrometallurgy, 2016; International Journal of Minerals. Metallurgy and Materials, 2015) и Peltekov A.B., Boyanov B.S. (Jornal of Mining and Metallurgy: Section B: Metallurgy, 2013). Показано, что в экспериментах с ферритом цинка из промышленного цинкового кека максимальная степень замещения оксида цинка оксидом кальция в $ZnFe_2O_4$, по мнению вышеуказанных авторов, составила лишь около 60 % при 1200 °С и отношении $ZnFe_2O_4 - CaO = 1:2$.

Соискателем при исследовании механизма твердофазных взаимодействий в системе $ZnFe_2O_4 - CaO$ использована методика твердофазных диффузионных отжигов, предложенная в работах Бенгтсона и Ягича, Тубандта и Вагнера, К. Хауффе (Реакции в твердых телах и на их поверхности/Пер. с нем. Москва, 1962). 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.

В четвертой главе представлены результаты разработки технологии переработки пылей ДСП в трубчатых печах. В процессе разработки технологии изучен процесс подготовки материала к прокатке: смешение пылей ДСП с флюсующей добавкой и формирование гранул. Цель 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 % $ZnFe_2O_4$, что соответствует трехкратному избытку CaO необходимому по реакции с $ZnFe_2O_4$. 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 час при температуре 23–25 °С, по окончании сушки также отбирались гранулы и определялась их прочность на разрушение при сжатии. Выполненные исследования по прокатке полученных гранул показали, что степень разложения $ZnFe_2O_4$ при температурах 900-1000⁰С составляет 86-92%.

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 $Ca_2Fe_2O_5$ из $CaFe_2O_4$, что подтверждается рентгеноструктурными исследованиями. Феррит цинка ($ZnFe_2O_4$) 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.

Установлено, что оптимальной температурой выщелачивания является 90°C: 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. 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.

Шестая глава содержит 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 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 расчетов показывают, что металлический цинк хорошо восстанавливает свинец с переводом его в металл и оксид, причем реакция 9 имеет большую вероятность в слабощелочной среде. При наличии достаточной концентрации гидроксид-ионов в воде проходит реакция взаимодействия исходных реагентов $Pb(OH)O^-$, Zn, OH^- . Имеет место зависимость констант равновесия реакций от температуры – с ее ростом (от 20 до 80 °C) значения K_p снижаются от $5,7 \times 10^{24}$ до $3,6 \times 10^{19}$ и от $3,1 \times 10^{23}$ до $3,5 \times 10^{18}$. Несмотря на температурную зависимость, константы равновесия остаются достаточно высокими и практически не лимитируют прохождение 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.

Седьмая глава посвящена исследованию процессов электроэкстракции цинка из цинкатных растворов, определению параметров электроэкстракции и качественной оценке получаемого катодного осадка. 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.

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. При повышении концентрации NaOH в электролите

уменьшается выход по току, что может быть связано с диффузными затруднениями для разряда цинкат-ионов.

Представлена зависимость выхода по току от плотности тока на катоде: при ее повышении увеличивается выход по току. 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. Установлено, что оптимальный диапазон плотности тока для электроэкстракции щелочных цинкатных растворов с получением порошкообразного продукта, составляет от 1000 до 2000 А/м². 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·час/т при концентрациях цинка выше 15 г/дм³.

Восьмая глава содержит результаты пилотных и опытно-промышленных испытаний комплексной технологии переработки пылей ДСП, 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.

Спек ДСП с известью 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.

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

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.

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 её 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; $V/V = 20$ рад/сек; Т= 363 К):

– 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 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.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

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

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

Замечания и вопросы по диссертационной работе Якорнова С.А.

1. Что определяет многостадийный характер технологической схемы комплексной переработки пыли дуговых сталеплавильных печей?

2. Чем можно объяснить преимущественный переход образующегося в результате обменного твердофазного взаимодействия оксид цинка в глубину таблетки феррита цинка при незначительном переходе в таблетку оксида кальция?

3. Известно, что энергии активации твердофазных реакций в 2–3 раза превосходят энергии активации жидкофазных реакций, для которых диффузионный режим не превышает ~50 кДж, исходя из чего для твердофазной реакции в диффузионном режиме предел должен составлять ~150 кДж. В работе приведено значение энергии активации в диффузионном режиме, равное $E = 261$ кДж/моль. Чем объяснить подобное расхождение в величине энергии активации?

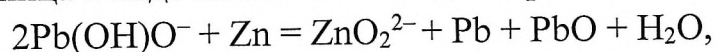
4. За счет чего в промышленных условиях можно обеспечить высокоразвитую и плотную поверхность контакта между частицами феррита цинка и оксида кальция для обеспечения полноты вытеснения цинка из его феррита кальцием?

5. Почему происходит снижение растворимости цинка при спекании пыли ДСП без добавления оксида кальция?

6. Для описания зависимости растворения цинка (Y_i) в гидроксиде натрия от величины параметров (X_j) процесса использованы полиномиальные уравнения второй степени, которые предполагают наличие экстремальных зависимостей и величин функции (максимум/минимум) от значений аргументов. Однако на приведенных соответствующих рисунках максимумы/минимумы функции отсутствуют.

7. Какое условие является определяющим для перехода из внешнедиффузионного режима в кинетический при выщелачивании цинка едким натром?

8. Чем объяснить, что при взаимодействии плюмбат-иона с металлическим цинком в растворе NaOH с образованием цинкат-иона и цементного свинца в виде металла и оксида по реакции:



с ростом температуры от 20 до 80 °С значения константы равновесия K_p снижаются на несколько порядков, в частности, с $5,7 \times 10^{24}$ до $3,6 \times 10^{19}$, а свободная энергия Гиббса изменяется в диапазоне: $-\Delta G = 139-132$ кДж/моль?

Заключение

Несмотря на ряд замечаний, имеющих частный, зачастую дискуссионный, характер и не снижающих общую положительную оценку, представленная на рассмотрение диссертация может быть классифицирована как выполненная на высоком научном уровне и обладающая достаточной практической ценностью законченная научно-квалификационная работа. Диссертация соответствует специальности 2.6.2. Металлургия черных, цветных и редких металлов и отрасли технические науки, по которым она представлена к защите.

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 достоверны и сомнений не вызывают. Полное представление о содержании работы дают автореферат и тридцать шесть опубликованных работ: девятнадцать научных статей в изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационного совета УрФУ; семь патентов на изобретение Российской Федерации; 15 публикаций в сборниках трудов Международных конференций, прошедших в России и за рубежом.

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 следует заключить, что представленная работа отвечает требованиям к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук, определённым п. 9 Положения о присуждении учёных степеней в УрФУ, 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: доктор химических наук, директор Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН



Архипов
Павел

Александрович

620066, Россия, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20. Телефон: +7 (343) 374-50-89; E-mail: info@ihte.ru

03. июня 2024 г.

Подпись П.А. Архипова заверяю:

Начальник отдела управления персоналом ИВТЭ УрО РАН

Усова М.П.

Я, Архипов Павел Александрович, согласен на автоматизированную обработку персональных данных, приведённых в этом документе,

(подпись)