



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ

Уральского отделения Российской академии наук
(ИМЕТ УрО РАН)

620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

тел. (343) 267-91-24, факс (343) 232-91-89

E-mail: imet.uran@gmail.com

http://www.imet-uran.ru

ОКПО 04683415, ОГРН 1026605246766

ИНН / КПП 6661004301 / 667101001

03 ДЕК 2021

№

16352-01-2115/666

На

от

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИМЕТ УрО РАН

академик РАН, профессор,

доктор физико-математических наук

Ремпель

Андрей Андреевич

03 декабря 2021 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН)

на диссертационную работу Рязанова Андрея Геннадьевича

«Технологические основы микроволнового прокаливания цинксодержащих материалов»,

представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности

2.6.2 (05.16.02) – Металлургия чёрных, цветных и редких металлов

Актуальность темы исследования

Последствия стремительного развития глобальной экономики, истощение природных ресурсов и разработка новых подходов к защите окружающей среды приводят к необходимости вовлечения в переработку вторичного и техногенного цинксодержащего сырья, в том числе: пылей и шлаков сталеплавильных и медеплавильных предприятий, цинковых кеков, изгари и шламов заводов химической и металлургической промышленности. Наиболее распространённым способом переработки указанного сырья остаётся вельцевание. Целевой продукт вельцевания – вельц-окись, вместе с продуктом окислительного обжига рудных сульфидных цинковых концентратов поступающая в переработку по схеме «сернокислотное выщелачивание – электроэкстракция». Основными фазами вельц-окиси являются оксиды цинка, свинца, меди и железа, а также сульфаты и сульфиды указанных металлов. Характерной особенностью вельц-окиси является присутствие хлоридов и фторидов металлов, при выщелачивании переходящих в раствор. В то же время допустимый уровень содержания хлорид- и фторид-ионов в цинксодержащих сульфатных электролитах строго ограничен. Критическое повышение концентрации этих ионов в цинковом электролите оказывает негативное воздействие на процесс электролиза, вплоть до полной остановки производства. Для удаления хлоридов и фторидов из твёрдого цинксодержащего сырья используются методы отмывки и прокаливания. При отмывке

галогениды селективно переводят в раствор, при этом оксиды цинка и свинца сохраняются в твёрдом продукте. В случае прокаливания галогениды отделяют от оксидов за счёт разности температур кипения соединений, при этом первые испаряются и удаляются с отходящими газами. Температура прокаливания поддерживается на уровне 750-1100 °С, при этом материал нагревается за счёт сжигания природного газа, следствием чего является выделение в атмосферу CO₂. Одним из перспективных методов поддержания высокой температуры минерального и техногенного сырья является нагрев электромагнитным излучением сверхвысокой частоты (СВЧ). Указанный метод обладает рядом преимуществ, таких как: высокая скорость и селективность нагрева фаз; возможность объёмного нагрева материалов без разогрева массивных конструкций печи; отсутствие CO₂ в отходящих газах. Развитие научных основ технологии обработки вельц-оксида СВЧ-излучением является перспективной научно-технической задачей. Подтверждением актуальности темы диссертационной работы является тесное взаимодействие автора в рамках развития направлений по методам удаления галогенидов из цинксодержащих материалов с АО «Челябинский цинковый завод».

Структура и объём работы

Представленная диссертационная работа состоит из введения, трёх глав и заключения, изложена на 160 страницах машинописного текста, содержит 61 рисунок и 47 таблиц; список использованных источников включает 120 наименований.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа хорошо структурирована, главы завершаются формулировкой промежуточных выводов.

Во введении отражены актуальность темы диссертации, её цель и задачи, научная новизна и практическая значимость, а также приведены положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена анализу сложившейся в мире ситуации в производстве цинка из рудного и вторичного сырья. Показано, что в условиях гидрометаллургического производства одним из главных факторов, ограничивающих вовлечение в массовую переработку вторичного цинксодержащего сырья, является наличие в нём галогенидов (хлоридов и фторидов) цинка и свинца. По данным практики проанализировано влияние галогенидов на показатели электроэкстракции цинка из сульфатных водных растворов. Проведен анализ научной и технической литературы в отношении методов исключения ввода галогенидов в процесс электролиза, отмечены перспективы предварительной обработки сырья путём микроволнового прокаливания.

Во второй главе приведено описание разработанной оригинальной опытно-лабораторной установки для высокоскоростного нагрева материалов за счёт действия электромагнитного излучения СВЧ с отводом образующихся газообразных продуктов. Представлены результаты исследования вещественного состава и термических свойств вельц-оксида, получаемой в действующем производстве одного из металлургических предприятий, выполненного с

применением методов микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализов и дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что в составе вельц-оксида цинк представлен преимущественно оксидом цинка при незначительных количествах его феррита и сульфида. Свинец выявлен в виде сульфата, оксида и силиката. Содержания хлора и фтора в исходном сырье составляют 0,97 и 0,021 мас. % соответственно. Экспериментально определены диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь модельных смесей $ZnCl_2-ZnO$ и вельц-оксида для частоты электромагнитного излучения 2,4 ГГц. Установлено, что самое высокое значение тангенса угла диэлектрических потерь характерно для хлорида цинка ($\tan \delta = 0,33$), при этом с уменьшением доли $ZnCl_2$ суммарная диэлектрическая проницаемость смесей снижается.

В третьей главе представлены результаты термодинамического и кинетического анализов нагрева модельных смесей $ZnCl_2-ZnO$ и вельц-оксида, а также экспериментального моделирования процесса микроволнового прокаливания указанных материалов. Термодинамические расчёты, выполненные с применением программного комплекса HSC Chemistry, показали возможность количественного перевода в газовую фазу фторида цинка, хлорида цинка и хлорида свинца при 200-400 °С, 500-900 °С и 600-1300 °С соответственно. Экспериментально подтверждено селективное действие электромагнитного поля СВЧ на хлорид цинка в модельных смесях $ZnCl_2-ZnO$ с полным переводом последнего в газовую фазу. Выполнен расчёт теплового баланса нагрева образца вельц-оксида электромагнитным излучением СВЧ, установлено, что энергетический коэффициент полезного действия лабораторной установки составляет 63,0 %, в том числе 16,9 % на процессы прокаливания и 46,1 % на тепловые потери. С применением метода математического планирования эксперимента определено влияние основных факторов (мощности микроволнового излучения, длительности процесса прокаливания и массы образца) на эффективность удаления хлорид-иона из модельного аналога вельц-оксида. Установлены оптимальные режимные параметры процесса: мощность микроволнового излучения 1400 Вт; длительность прокаливания 600 с; исходная масса образца 20 г. Остаточное содержание хлорид-иона в твёрдом продукте прокаливания составило менее 0,05 мас. %. В ходе исследования экспериментально установлены кинетические закономерности удаления хлоридов из вельц-оксида при микроволновом прокаливании. Кинетика процесса описывается уравнением Яндера, что соответствует его протеканию в условиях диффузионных затруднений (кажущаяся энергия активации – 66,3 кДж/моль), связанных с удалением хлоридов через слой продуктов прокаливания, покрывающих частицы материала. Установлено, что при температуре 1000 °С и времени выдержки 600 с остаточное содержание хлорид-иона в прокалённой вельц-окиси не превышает 0,04 мас. %, что соответствует переводу в газовую фазу не менее 96,4 % от его исходного количества. Оценка влияния температуры на степень волатилизации фторидов при изотермической (600-1000 °С, 600 с) выдержке образца вельц-оксида показала, что остаточное содержание фторид-иона в полученном конденсированном продукте может быть снижено до 0,01 мас. % при степени его удаления 92 %. В завершении

работы предложена теоретически и экспериментально обоснованная технологическая схема процесса микроволнового прокаливания цинксодержащих материалов с улавливанием образующихся газообразных продуктов, даны рекомендации по аппаратурному оформлению будущего производства.

Таким образом, диссертационная работа представляет собой завершенное комплексное исследование, в котором обоснован выбор объекта, поставлены цели, сформулированы основные задачи, указаны методы их достижения, реализована экспериментальная программа и выполнена теоретическая интерпретация её результатов. Выводы диссертационной работы последовательны и обоснованы.

Научная новизна

К числу положений диссертации, обладающих признаками научной новизны и теоретической значимости, относятся:

1) данные о диэлектрических свойствах отдельных фаз ($ZnCl_2$, ZnO и др.) синтетических и техногенных цинксодержащих материалов, свидетельствующие о высокой диэлектрической проницаемости хлорида цинка и связанной с этим возможностью его селективного нагрева электромагнитным излучением СВЧ (удельная скорость нагрева хлорида цинка – $33\text{ }^\circ\text{C/г}$ при отсутствии нагрева оксида цинка);

2) результаты математической обработки данных, полученных при экспериментальном моделировании прокаливания образцов цинксодержащих материалов под действием электромагнитного излучения СВЧ, в том числе кинетические закономерности, описывающие скорость перевода в газовую фазу хлорида цинка.

Указанные данные могут способствовать прогрессу в области исследования физико-химических основ микроволновой обработки минерального сырья, содержащего тяжелые цветные, редкие и благородные металлы.

Практическая значимость исследования

Объемный нагрев цинксодержащего материала под действием ЭМИ СВЧ без прямого нагрева конструкции печи обеспечивает большую энергоэффективность процесса. Ускоренный нагрев цинксодержащих материалов с галогенидами позволяет увеличить объем производства цинка из вторичного цинкового сырья при эквивалентной передаче энергии на прокаливание. Исключение выбросов углекислого газа CO_2 позволит прокалывать цинксодержащие материалы без дополнительных углеродных выбросов.

Предложен уникальный способ прокаливания цинксодержащих материалов под действием ЭМИ СВЧ для удаления галогенидов.

На основании результатов лабораторных исследований обосновано и рекомендовано к практическому использованию внедрение нового экологичного и энергоэффективного способа прокаливания цинксодержащих материалов под действием ЭМИ СВЧ для удаления галогенидов.

Достоверность полученных результатов

Защищаемые в диссертации научные положения и выводы в достаточной мере обоснованы теоретически и подтверждены экспериментальными исследованиями, апробированы на российских и зарубежных научных конференциях. Достоверность результатов обеспечена представительностью и надежностью исходных данных; использованием сертифицированного оборудования и современных методик эксперимента, применением метрологически выверенных и аттестованных методик измерений, подтверждается согласованностью данных эксперимента и научных выводов, воспроизводимостью результатов. Методики выполнения экспериментальной части работы представлены в главах, соответствующих описанию результатов эксперимента.

Личный вклад автора состоит в теоретическом обосновании исследовательской программы, формировании цели и направления исследований, постановке задач, проектировании и сборке лабораторной установки, проведении экспериментов, анализе и обработке их результатов, выявлении имеющихся закономерностей, а также апробации результатов исследования и подготовке рукописи диссертации.

Специальность, которой соответствует диссертация

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.2 (05.16.02) – **Металлургия черных, цветных и редких металлов**: 1. Рудное, нерудное и энергетическое сырье. 4. Термодинамика и кинетика металлургических процессов. 7. Тепло- и массоперенос в низко- и высокотемпературных процессах. 9. Подготовка сырьевых материалов к металлургическим процессам и металлургические свойства сырья. 12. Электрометаллургические процессы и агрегаты. 18. Формирование выбросов в металлургических агрегатах и технологические методы их подавления.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Научные результаты исследования, на наш взгляд, пригодны для использования как учебно-методические материалы для подготовки магистрантов и аспирантов по направлению «Металлургия цветных металлов», а также могут быть полезны специалистам научно-исследовательских и проектных институтов и промышленных предприятий, работающим в сфере цветной металлургии.

Технологическая часть работы содержит значительный объем достоверных сведений (конструкция промышленной установки, результаты технико-экономических расчетов и т. д.), которые могут представлять определенную ценность для инвесторов, заинтересованных в организации эффективной переработки вторичного цинксодержащего сырья в России.

Вопросы и замечания

1. На основе каких данных построено изображение распределения температурных полей в лабораторной установке для микроволнового прокаливания, представленной на рисунке 27?
2. На чём основано содержащееся в работе утверждение о том, что при увеличении масштаба микроволновой печи доля тепловых потерь будет уменьшаться?

3. Почему при исследовании кинетики удаления хлора из вельц-оксида рассмотрены только модели Мак-Кевана, Яндера и Гинстлинга–Броунштейна?

4. Исходная вельц-окись представляет собой тонкодисперсный продукт. При промышленной реализации процесса микроволнового прокаливания для обеспечения необходимой газопроницаемости слоя на паллетах агломерационной машины потребуются предварительное окускование сырья, например, окатывание. Какой, по мнению автора работы, должна быть оптимальная крупность окатышей, и потребуются ли их термическое упрочнение?

5. Почему в исследованиях кинетики и в многофакторных экспериментах использовали модельные смеси, а не представительную пробу вельц-оксида цинкового производства, на которой можно было отследить не только поведение хлоридов, но и фторидов?

6. В матрице планирования эффективность удаления хлорид-ионов рассмотрена в зависимости от 4-х факторов: массы образца, влажности, продолжительности прокаливания и мощности СВЧ-излучения. Почему не учтен, на наш взгляд, значимый фактор – отношение в вельц-оксида хлоридов и оксидов цинка и свинца?

7. На технологической схеме показано, что вторичные возгоны (MeCl_2 , MeF_2) после микроволнового прокаливания вельц-оксида поступают на производство цинка. На какой передел и какой товарный продукт будет получен?

8. Удаление хлоридов СВЧ прокаливанием предложено как альтернатива содовому выщелачиванию. Если вторичные хлоридные возгоны предполагается обрабатывать раствором содой, то в чем преимущества СВЧ-процесса? На сколько эффективна замена одной операции на 2 другие?

9. Некорректно использовать в отношении продукта металлургического передела термин минеральный состав, когда речь идет о вещественном или фазовом составе вельц-оксида.

10. В разделе «*Научная новизна и теоретическая значимость*» пункты 1 (разработка и монтаж установки) и 5 (влияние технологических параметров на процесс) отражают скорее практическую значимость полученных результатов, а не теоретическую.

Следует отметить, что все высказанные вопросы и замечания носят дискуссионный характер и не влияют на общую положительную оценку работы.

Заключение

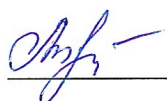
Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполнена и оформлена на высоком научном уровне, обладает внутренним единством, материал изложен грамотно, логично и квалифицированно, выводы и рекомендации достоверны и сомнений не вызывают, научные и технологические результаты имеют фундаментальный характер и безусловную теоретическую и практическую ценность.

На основе оценки таких критериев, как актуальность избранной темы, степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна, научная и практическая ценность изложенных

материалов, можно утверждать, что представленная диссертационная работа полностью соответствует критериям, установленным в отношении диссертаций на соискание учёной степени кандидата технических наук в п.п. 9-14 Положения о присуждении учёных степеней (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 в ред. от 01.10.2018 г., с изм. от 26.05.2020 г. «О порядке присуждения учёных степеней»), а её автор, Рязанов Андрей Геннадьевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2 (05.16.02) – Metallургия чёрных, цветных и редких металлов.

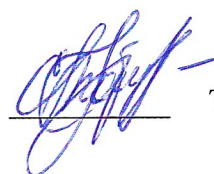
Диссертационная работа и автореферат заслушаны и обсуждены, отзыв на работу рассмотрен и принят на расширенном научном семинаре отдела цветной металлургии ИМЕТ УрО РАН (протокол № 9/21 от «01» декабря 2021 г.).

Председатель научного семинара,
руководитель отдела цветной металлургии
ИМЕТ УрО РАН,
кандидат технических наук



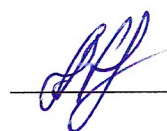
Удоева Людмила Юрьевна

Отзыв составили:
Заведующий лабораторией
пирометаллургии цветных металлов
ИМЕТ УрО РАН,
кандидат технических наук



Тюшняков Станислав Николаевич

Старший научный сотрудник лаборатории
пирометаллургии цветных металлов
ИМЕТ УрО РАН,
кандидат технических наук



Клюшников Александр Михайлович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН), 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101, тел.: (343) 267-91-24, 267-91-30, факс: (343) 267-91-86, imet.uran@gmail.com.

Подписи Удоевой Л.Ю., Тюшнякова С.Н. и Клюшникова А.М. заверяю:

Ученый секретарь ИМЕТ УрО РАН,

кандидат химических наук



Долматов Алексей Владимирович

«03» декабря 2021 г.