

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **Рязанова Андрея Геннадьевича**

«Технологические основы микроволнового прокаливания цинксодержащих материалов», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2 (05.16.02) – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация Рязанова А.Г. посвящена решению **актуальной проблемы**, состоящей в поиске новых технических решений по увеличению доли производства цинка из вторичного сырья с решением вопроса удаления хлора и фтора из вельц-окиси. Диссертация включает введение, трех глав, заключение и списка используемой литературы. Содержание работы изложено на 160 страницах машинописного текста, содержит 47 таблиц и 61 рисунок. Библиографический список включает 174 наименования.

Целью работы являлось исследование процессов нагрева и прокаливания окисленных цинксодержащих материалов для удаления галогенидов методом воздействия электромагнитным излучением сверхвысокой частоты.

Во введении диссертантом показана актуальность работы, ее цель, определена научная новизна и практическая значимость, поставлены задачи и приведены методы исследования, обоснована достоверность полученных результатов, отмечен личный вклад автора.

В главе 1 диссертации отмечено, что одним из главных сдерживающих факторов в массовой переработке вторичного цинкового сырья в условиях гидрометаллургического производства цинка является наличие в нем хлоридов и фторидов. Даны характеристики имеющихся технологий по удалению примесей. Обоснованы недостатки и предложен новый метод обработки материалов электромагнитным излучением сверхвысокой частоты. Проанализированы преимущества микроволнового прокаливания: автором отмечено высокая скорость нагрева, отсутствие выбросов продуктов сгорания, например углекислого газа.

В главе 2 Приведено описание разработанной опытно-лабораторной установки для высокоскоростного нагрева материалов за счёт действия электромагнитного излучения СВЧ с отводом образующихся газообразных продуктов. Показаны разработанные методики работы на опытно-лабораторной установке, дана информация об оснащении лабораторной установки для

выполнения поставленных в диссертации задач. Представлены результаты исследования вещественного состава и термических свойств вельц-окси, выполненных с применением методов микрорентгеноспектрального, рентгенофазового анализов и дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что в составе вельц-окси 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. В работе экспериментально определены диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь модельных смесей $ZnCl_2 - ZnO$, «сырой» и прокаленной вельц-окси. Установлено, что самое высокое значение тангенса угла диэлектрических потерь характерно для хлорида цинка. Показано, что при уменьшении доли хлоридов в смесях суммарная диэлектрическая проницаемость снижается.

В главе 3 результаты исследования разделены на четыре *подраздела*: в *первом подразделе* приведены результаты исследования нагрева цинксодержащих материалов; *во втором подразделе* представлены результаты термодинамического моделирования процесса удаления галогенидов из вельц-окси; *в третьем подразделе* приведены результаты исследования удаления галогенидов при микроволновом прокаливании; *в четвертом подразделе* на базе результатов исследований обобщены и даны технические рекомендации, разработана технологическая схема микроволнового прокаливании вельц-окси.

Представлены результаты термодинамического моделирования процесса удаления хлоридов из вельц-окси при нагреве модельных и промышленных образцов вельц-окси, выполненных в среде современного программного обеспечения HSC Chemistry. Результаты моделирования достаточно полно раскрывают картину протекающих химических реакций в процессе прокаливании. В главе достаточно широко приведены кинетические кривые по нагреву модельных смесей с различным содержанием хлорида цинка, оксида цинка и хлорида свинца, промышленного образца вельц-окси. Выполнен расчёт теплового баланса нагрева образца вельц-окси электромагнитным излучением СВЧ, установлено, что энергетический коэффициент полезного действия лабораторной установки составляет 63,0%, в том числе 16,9% на процессы прокаливании 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-окси. Установлены оптимальные режимные параметры процесса: мощность микроволнового излучения 1400 Вт; длительность прокаливания 600 с; исходная масса образца 20 г. Показано, что при температуре 1000 °С и времени выдержки 600 с остаточное содержание хлорид-иона в прокалённой вельц-окси не превышает 0,04 мас.%, что соответствует переводу в газовую фазу не менее 96,4 % от его исходного количества. Экспериментально изучены кинетические закономерности эффективности удаления хлорид-иона из промышленного образца вельц-окси. Кинетика процесса описывается уравнением Яндера, которое характеризует протекание процессов в диффузионном режиме. Кажущаяся энергия активации составляет $66,3 \pm 8,8$ кДж/моль.

По результатам исследований предложена технологическая схема процесса микроволнового прокаливания цинксодержащих материалов с улавливанием образующихся газообразных продуктов, даны рекомендации по аппаратурному оформлению будущего производства.

В заключении представлены основные результаты и выводы диссертационной работы.

В целом, рецензируемая диссертация структурирована, информативна, и выполнена в объеме, необходимом для кандидатской диссертации. Цели и задачи диссертационной работы сформулированы четко, сделанные выводы логически вытекают из полученных результатов. Диссертант принимал активное участие в выполнении экспериментальной работы и подготовке и публикации полученных результатов. Достоверность полученных результатов исследования определяется использованием современных поверенных средств измерений.

Научная новизна работы

- определены кинетические зависимости процесса удаления хлоридов из вельц-окси при микроволновом прокаливании, при этом показано, что процесс описывается уравнением Яндера, которое соответствует протеканию процесса в диффузионном режиме; кажущаяся энергия активации процесса составила $66,3 \pm 8,8$ кДж/моль;

- получены частотные зависимости электродинамических параметров цинксодержащих веществ, установлено, что самая высокая диэлектрическая проницаемость характерна для хлорида цинка.

Практическая значимость работы

Предложен новый способ прокалики вельц-окиси под действием ЭМИ СВЧ без прямого нагрева конструкции печи, который уменьшает выбросы углекислого газа, обеспечивает высокую энергоэффективность процесса.

Достоверность результатов диссертационного исследования и обоснованность выводов подтверждены автором путем использования современных методов исследования и анализа, сертифицированного исследовательского оборудования, математических методов обработки полученных результатов.

По диссертационной работе имеются следующие замечания.

- в технологической схеме микроволнового прокаливания автор указывает, что вторичные возгоны направляются на производство цинка, не указав, что первоначально они подвергаются водно-содовой отмывке;
- в технологической схеме указано, что на стадию прокаливания в микроволновой печи подается воздух, который будет окислять углерод и другую органику, всегда присутствующую в вельц-окиси, с выделением CO, CO₂ и т.п.;
- в соответствии с табл.1 автореферата в состав вельц-окиси входит свинец обычно в виде сульфатов, сульфида и оксида, которые дают легкоплавкие фазы при температурах 900-1000°С, что приведет к дополнительным трудностям эксплуатации печи;
- в диссертации не указано, в какой области температур рассчитывали кажущуюся энергию активации, и для какой области температуры и продолжительности процесса прокалика адекватно описывается моделью Яндера;
- название диссертации и цель работы отличаются друг от друга: в название заложена технология прокалики, а в цель – исследовательские вопросы;
- в автореферате отсутствуют данные по поведению фтора, который в электролизе наиболее вредный элемент, сокращающий срок службы анодов.

**Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным
«Положением о порядке присуждения ученых степеней»**

Диссертационная работа Рязанова Андрея Геннадьевича является актуальной законченной научно-квалификационной работой, имеет новизну и практическую значимость. Основные результаты диссертации изложены в 7 работах, включая 5 работ в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией и индексируемых на базе данных Scopus. Апробация результатов прошла на 5 международных научно-технических конференциях. Содержание диссертации соответствует основным идеям и выводам работы. Положения и выводы диссертационной работы достаточно обоснованы. Автореферат правильно отражает содержание диссертации. Качество оформления диссертации находится на хорошем уровне.

Диссертационная работа «Технологические основы микроволнового прокаливания цинксодержащих материалов» отвечает всем требованиям, сформулированным в п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации 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». В ней решена актуальная техническая задача, отвечающая паспорту специальности, а ее автор Рязанов Андрей Геннадьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2 (05.16.02) – Metallurgy черных, цветных и редких металлов.

Официальный оппонент,
доктор технических наук, старший научный сотрудник, заведующий кафедрой
аналитической и физической химии ФГБОУ «Челябинский государственный
университет»

 Колесников Александр Васильевич

Почтовый адрес: 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129
Рабочий телефон: (351)799-70-64 E-mail: avkzinc@csu.ru

Подпись Колесникова А.В. заверяю,

 Специалист по кадрам
В.И.Акутина



« 13 » декабря 2021 г.