

Отзыв
официального оппонента
на диссертационную работу
Меньщикова Викентия Алексеевича

«Совершенствование технологии переработки медьсодержащего сырья в ТРОФ-конвертере»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.16.02 – металлургия черных, цветных и редких металлов

Перед цветной металлургией стоит задача создать научно обоснованные экономичные и высокотехнологичные методы переработки вторичных медьсодержащих материалов, так как запасы необходимого для производства цветных металлов минералогического сырья сокращаются, и в то же время отходы производства и эксплуатация изделий из цветных металлов возрастают. Поэтому разработка новых методов и совершенствование существующих методов получения цветных металлов, в частности меди, из вторичного сырья является наиактуальнейшей научной и технологической задачей.

Цель представленной к защите работы – разработка научно обоснованного и на практике реализованного способа получения черновой меди с минимальными потерями меди со шлаками за счет корректировки состава шлаков при переработке ломов цветных металлов в ТРОФ-конвертерах и уменьшения меди в отвальных шлаках.

В разделе «Задачи исследования» отмечается необходимость:

1. Определить физико-химические свойства шлаков и возможности их корректировки перед процессом переработки вторичных медьсодержащих материалов в условиях ТРОФ-конвертеров.
2. Методами термодинамического моделирования установить равновесные составы взаимодействующих медьсодержащих фаз.
3. Установить кинетические закономерности протекания процессов возгонки соединений цинка при пирометаллургической переработке медьсодержащих материалов в условиях действующих ТРОФ-конвертерах.
4. Установить условия увеличения степени обеднения шлаков в результате изучения гидродинамических особенностей плавильного агрегата.

Выполнение вышеприведенных исследовательских задач позволили совершенствовать способ переработки высокоцинковистых шлаков совместно со шлаками печей «МЕРЦ», сформулировать рекомендации по использованию современных флюсующих материалов для создания условий эффективной отгонки цинка, обосновать необходимость и увидеть возможность интенсификации массообменных процессов при переработке высокоцинковистых шлаков.

При проведении работы были созданы исследовательские установки для измерения электропроводности и вязкости шлаков, кинетических исследований, холодного моделирования плавки в ТРОФ-конвертере. Также было использовано новейшее химико-аналитическое оборудование и современные математические программы для анализа и обработки результатов эксперимента.

В первой главе рассматриваются литературные данные о технологиях переработки медьсодержащего вторичного сырья, которое представлено ломом сплавов цветных металлов, цинксодержащими пылями и шлаками предприятий цветной металлургии.

Гидрометаллургические способы переработки включают в себя либо серно-кислотное растворение, либо растворение в аммиачных растворах, либо электрохимическое растворение. Основными недостатками этих методов являются сложность подготовки сырья к переработке, сложность удаления керамических засоров и необходимость применения кислотостойкого оборудования.

Пирометаллургическая технология переработки вторичных материалов может включать восстановительную шахтную плавку, электроплавку или конвертирование. В диссертации описан также сравнительно новый метод пироселекции. Недостатком метода пироселекции, в котором осуществляется селективная возгонка летучих компонентов, например, цинка, является невозможность переработки медьсодержащего материала без загрузки в агрегат расплавленного штейна. Показано, что наиболее эффективная возгонка цинка из расплава проходит при температурах 1700–1800 °С. Высокая температура процесса и интенсивный массообмен во вращающейся печи позволяют достигать высокой степени обесцинкования.

Подробно рассмотрены физико-химические свойства шлаков цветной металлургии: вязкость, теплота плавления, поверхностное натяжение, плотность.

Электропроводность шлаков, по мнению большинства исследователей, возрастает в силикатных шлаках с увеличением в них оксидов металлов. Добавка СаО в шлак влияет на электропроводность незначительно. Al_2O_3 – снижает электропроводность шлаков.

Достаточно подробно рассмотрены пиро- и гидрометаллургические технологии переработки шлаков от плавки ВЦМ, при этом перерабатывались шлаки с высоким содержанием в них ВЦМ: 15–30% Cu, 10–30% Zn, 0,5–1,5% Pb. В частности, проанализированы процессы восстановительного обеднения в которых восстанавливаются металлы по металлотермической схеме или процессы, в которых восстанавливаются компоненты шлакообразующих элементов.

При восстановительном обеднении не восстанавливаются СаО и Al_2O_3 , частично восстанавливается SiO_2 и хорошо восстанавливаются оксиды железа и цинка.

Подробно рассмотрен метод восстановления Zn при фьюминговании. Среди недостатков метода отмечается периодичность процесса, большой расход специально подготовленного восстановителя, необходимость большого исходного содержания Zn в шлаке, не менее 5%.

Так же подробно описан современный вельц-процесс. К недостаткам процесса относится низкая удельная производительность, высокий расход восстановителя.

Автор диссертации на основании рассмотрения процессов восстановления отходов, отмечает, что весьма эффективным при переработке вторичных цветных металлов являются вращающиеся аппараты «ТРОФ» и «КАЛДО», которые позволяют за счет перемешивания шихтовых материалов повысить производительность плавки и качество рафинирования. ТРОФ-конвертер работает на Новгородском металлургическом заводе РМК. Восстановителями ТРОФ-конвертера могут выступать кроме продуктов неполного сгорания природного газа, CO и H₂, металлическое железо и твердый углерод.

Рассмотрев буквально все агрегаты и технологии переработки вторичных медьсодержащих материалов, автор диссертации приходит к выводу о том, что ТРОФ-конвертер является наиболее перспективным агрегатом по переработке ВЦС и совершенствованию этой технологии плавки. За счет постоянного обновления поверхности контакта фаз может быть достигнуто увеличение скорости процесса, хотя нагрев и плавление материала происходит за счет тепла от природного газа.

Во второй главе рассмотрено влияние химического состава шлака на его вязкость и плотность. Определены зависимости концентрации меди в шлаке от содержания Cu, Pb, Zn, Fe в шихте, содержание меди в шлаке от модуля кислотности.

В результате выполненных исследований по зависимости концентрации меди в шлаке установлено, что основным компонентом шихты, влияющим на содержание Cu в шлаке, является Zn. Поэтому процесс плавки надо производить с максимальным переводом цинка в газовую фазу. В целом на основании материалов главы 2 следует изучить следующие процессы в ТРОФ-конвертере:

1. Необходимо оценить влияние химического состава шлака на его вязкость и плотность, кинетические факторы.
2. Необходимо оценить явление гетерогенизации шлака и установить параметры и температуру процесса гетерогенизации.
3. Провести соответствующие термодинамические и кинетические расчеты.
4. На основании выполненных расчетов в области термодинамики, кинетики и гидродинамики выработать рекомендации по ведению процесса плавки для ЗАО «НМЗ».

Расчет теплотерь производили при помощи модуля «Heat Loss Calculations» программного пакета HSC Chemistry.

Из приведенного исследования тепловой работы ТРОФ-конвертера следует, что основными причинами потерь тепла являются тепло отходящих газов ~ 61%, тепло, аккумулированное футеровкой ~ 7,7%, тепло, теряемое через футеровку ~ 4,3%. Основными экзотермическими реакциями являются горение паров цинка и окисление железа. В печи необходимо поддерживать нейтральную или восстановительную атмосферу. Но это не всегда оптимально. Значительная часть тепла тратится на разогрев конвертера.

Автором диссертации предложена математическая модель, включающая в себя материальный и тепловой баланс шлаков от плавки латунного лома и рафинирования черновой меди в ТРОФ-конвертере, составленного в среде модуля «Heat and Material Balance» программного пакета HSC Chemistry.

Третья глава диссертации – наиболее содержательная. Текст главы расположен на 62 страницах и вполне может составлять отдельную диссертацию.

В этой главе подробнейшим способом рассмотрены составы ломов шлаков, перерабатываемых на Нижегородском заводе. За образец шлаков выбраны 100 кг смешанного шлака и вторичного металла. Представлены установки для измерения высокотемпературной вязкости, электропроводности, кинетики отгонки цинка. Проведено термодинамическое моделирование совместной плавки шлаков печи ТРОФ и МЕРЦ, разработана методика термодинамического моделирования, разработан рабочий лист программного модуля «Equilibrium composition». Для расчетов использовалась программа HSC-1. Особый интерес вызывает таблица 3.4.4 диссертации, в которой установлены предполагаемые химические реакции, возможные при восстановлении шлака металлическим железом в присутствии равновесной газовой фазы.

Для понимания природы процесса предложено 45 реакций. Результаты расчетов представлены на 5 содержательных рисунках. Установлено:

1. При переработке смеси реальных заводских шлаков максимальное извлечение цинка может достигать 84%. Определенный в эксперименте порядок реакций близок к 1.
2. Окончательно определенный порядок процесса восстановления по цинку равен 0,2, и при более низкой температуре наблюдается смена от 0,3 до 1,2.
3. Кинетика отгонки цинка связана с гидродинамикой барботируемой ванны ТРОФ-конвертера.
4. Полученные данные позволяют разрабатывать математическую модель восстановления цинка и выявления лимитирующих стадий отгонки цинка.

В четвертой главе исследована гидродинамика процессов в ТРОФ-конвертере методом холодного моделирования. Эти исследования позволили выявить направления основных потоков, обеспечивающих массоперенос в ванне расплава при различных скоростях дутья, и определено распределение энергии, вносимой дутьевой струей. Оценены величины диффузионных потоков ZnO к поверхности восстановителя, интенсивность которых оценивается величиной $12-15 \cdot 10^{-4}$ моль/см². Получена реальная макрокартина движения материала при вращении колбы ТРОФ-конвертера.

В 5-ой главе составлен тепловой баланс плавки шлаков и ломов в ТРОФ-конвертере. Выполнен расчет координат профиля распределения температур по толщине футеровки при температуре расплава 1200 °С.

В 6-ой главе приведены результаты промышленных испытаний технологии переработки латунных ломов и обеднения по цинку медьсодержащих шлаков в ТРОФ-конвертере.

Из результатов экспериментальных плавов следует, что надо вести плавку в условиях, обеспечивающих максимальный уход Zn в газовую фазу. После полного расплавления материала установить коэффициент $\alpha=0,8-0,95$ – не более. После экспресс-анализа составляющих расплава откорректировать подачу флюсующих материалов с составом SiO₂ – 33%, CaO – 12,6%, Fe металлическое – 21,4%. Продувку расплава проводить непогружным воздушным дутьем. Перед сливом отстаивание шлаков следует проводить при расходе газа 560–600 м³/час без вращения колбы.

Замечания

Несмотря на огромный и достоверный научный материал, приведенный в диссертации, по тексту можно сделать некоторые замечания.

1. стр.6. В тексте сказано: «Определена энергия активации вязкого течения, которая максимальна в случае гетерогенизации шлака». Вообще говоря, вязкость, именно вязкость может характеризовать свойства только гомогенной системы. Гетерогенные системы характеризуются кажущейся вязкостью и кажущейся энергией активации, к сожалению, не характеризуют конкретную жидкость.
2. стр.6. Написано: «Установлено оптимальное соотношение флюсующих компонентов, способствующих получению кондиционных шлаков». Но не приведены параметры «кондиционных шлаков».
3. стр.19. «Основными физико-химическими свойствами шлака являются теплота плавления, вязкость и поверхностное натяжение», – так написано. Во-

обще говоря, шлак – многокомпонентная система. Теплота плавления, термин, может относиться только к конгруэнтным химическим соединениям. Можно говорить о теплоте достижения равновесия между составами шлака на поверхностях ликвидус и солидус. Т.е. это понятие неопределенное и трудно освещаемое. Для шлаков интерес представляет не поверхностное натяжение, а межфазное натяжение.

4. стр.20. Написано: «Замена SiO_2 на ZnO в системе $\text{FeO}(\text{Fe}_2\text{O}_3)\text{--ZnO--SiO}_2$ приводит к снижению теплосодержания на 14% в интервале температур 1200–1300 °С». Нет определения термина «теплосодержание». Что, например, составляет теплосодержание 100%.
5. стр.28. Написано: «При любой пирометаллургической технологии обработки вторичного медьсодержащего сырья образуются шлаки с высоким содержанием металлов, %: 15–30 Cu, 10–30 Zn, 0,5–1,5 Pb в металлическом и окисленном виде». Но в состав гомогенного шлака входят только оксиды.
6. Написано: «Окисленный шлак начинает восстанавливаться при температуре 650 °С, а не окисленный 750 °С. Интенсивное восстановление начинается при 850 °С и 950 °С соответственно». Встает вопрос – что значит окисленный шлак? Какие компоненты шлака могут отвечать за степень окисления или восстановления?
7. Написано: «До 80% олова в шлаках находится в металлической форме в сплаве с медью. Свинец в равной степени распределен между металлической и оксидной составляющей». Что автор имел в виду термина гетерогенность – систему оксидный расплав – олово, оксидный расплав – свинец или нечто другое?
8. Написано: «Несмотря на имеющиеся преимущества, на территории России агрегаты такого типа не получили широкого распространения». Из имеющегося текста не следует глобального преимущества ТРОФ-конвертера над другими способами переработки. Хорошо бы эти преимущества были изложены при защите.
9. стр.50. Представлены формулы 212–215

$$C_{(\text{Cu})} = 1,302C_{[\text{Pb}]} + 1,563$$

$$C_{(\text{Cu})} = 0,060C_{[\text{Zn}]} + 2,131$$

$$C_{(\text{Cu})} = -0,056C_{[\text{Fe}]} + 3,792$$

$$C_{(\text{Cu})} = 1,905C_{(\text{Pb})} + 1,244$$

Для многокомпонентной системы необходимо указывать пределы действия. Иначе результаты расчетов будут неопределёнными при нормировке данных расчетов к высоким концентрациям компонентов. Скажем, подпись к рис. 2.1.8, 2.1.9 – «Зависимость содержания меди в шлаке от Zn при гетерогенизации шлака». Видимо надо указывать составы шлаков, при которых проходит расслаивание шлака, гетерогенизация.

10. стр.52. Имеется ссылка на работу Зайцева В. Я. Была исследована вязкость синтетических шлаков, содержащих 22–28% ZnO, 26–52% FeO, 20–26% SiO₂, 8–12% CaO, 5–7% Al₂O₃. Установлено, что изотерма вязкости проходит через минимум. Как можно провести изотерму вязкости в трехмерной системе? Нужны ограничения по составам, проведение изоконцентрационных зависимостей вязкости от состава.

11. стр.57. Формула 2.2.1

$$Fe = 0,0891(Zn) + 29,37$$

Значит ли это, что эта формула задает состав шлака? Как нормировать состав?

12. стр.67. Написано: «Измерения вязкости производили с применением синтетических фаялитных шлаков, с содержанием Zn – 0, 5, 10, 20%, включая границу гетерогенизации. Состав шлаков приведен в табл. 3.2.1. Результаты измерения вязкости в диапазоне температур 1100–1300 °С представлены на рис. 3.2.3. Подпись под рис. 3.2.3 «Изменение вязкости шлаков от содержания в нем оксида цинка в диапазоне 1100–1300». Так Zn или ZnO?

13. стр.71. «Электропроводность – важнейшее физико-химическое свойство шлаковых расплавов. Данная характеристика позволяет получить сведения о характере связей и строении жидких шлаков. Но в настоящей работе мы эту задачу не ставили, а рассматривали электросопротивление шлаков в зависимости от температуры с точки зрения возможного их электротермического обеднения». Есть задача или нет задачи? Какое содержание несет этот абзац?

14. стр.73. Написано: «Для эксперимента были выбраны образцы шлаков МЕРЦ и ТРОФ. Составы шлаков приведены в таблице 3.3.1.

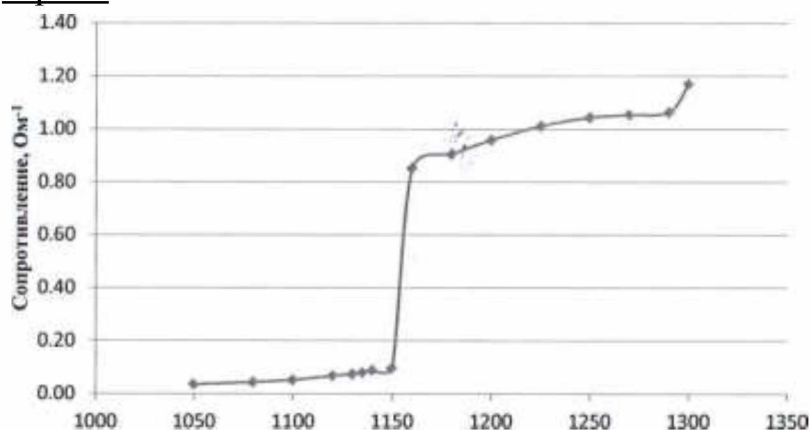
Таблица 3.3.1 - Состав шлака МЕРЦ и ТРОФ, %

Элемент	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb	Sn
МЕРЦ	8.90	38.51	8.51	10.61	0.44	9.79	4.55	1.81	1.27
ТРОФ	5.73	16.45	2.18	20.76	0.23	4.38	27.07	1.99	0.92

Вопросы:

1. Как связывались концентрации в % металлов и в % оксидов в пределах одной фазы?
2. Если говорить о хим. составе: оксиды – это шлаки, состоящие из (Al_2O_3 , SiO_2 , CaO), а Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Sn – это состав металлической фазы!
3. Где нормировка на 100% и каким образом ее проводить?

15. стр.73. Рис. 3.3.2.



Обычно с повышением температуры сопротивление ионных проводников падает, электронных растет. Что у Вас? Сопротивление написано Ом^{-1} , но сопротивление имеет размерность «Ом».

16. стр. 76. Табл. 3.4.1. Химический состав шлаков ТРОФ и МЕРЦ по данным химического и рентгенофазового анализа.

	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
ТРОФ	5.73	16.45	2.18	20.76	0.23	4.38	27.07	1.99
МЕРЦ	8.94	33.16	8.47	9.34	0.35	10,3	4.62	1.73

Опять просматривается смешение концентраций.

17. стр.80. Исходя из возможного распределения веществ по продуктам плавки выделено 5 фаз для моделирования:

1 – шлаковый расплав, состоящий из смеси шлаков ТРОФ и МЕРЦ в соотношении по массе 60:40.

2 фаза – донная, в нее ожидается переход образующихся металлов в металлическом виде (но это уже не одна фаза, если рассматривать равновесие металл–шлак). В какую донную фазу ожидается переход образующихся металлов в металлическом виде?

Третья и четвертая фазы представляют собой добавки флюсующих компонентов CaO , SiO_2 и восстановителя – металлического железа. Но это уже 2 фазы.

5 – газовая фаза. Она состоит из газов, образующихся при окислении топлива (природного газа). В эту фазу ожидается переход цинка в виде паров и оксида. Оксид цинка – это пыль не молекулярного состава.

18. стр.99. Для проведения термодинамического моделирования оксид цинка включен в состав газовой фазы в виде дисперсных частиц пыли. Каким образом это происходит?

19. стр.103. Табл. 3.4.7. В таблице приведено содержание Zn и ZnO в газовой фазе. Как задавалось исходное количество цинка в модели 100%?

20. стр. 125. Формула $LnK = \frac{A}{T} + B$ 4.1.1

Написано, что по закону Аррениуса скорость химических реакций увеличивается. Без дополнительных пояснений по соотношению 4.1.1 с увеличением температуры скорость реакции уменьшается.

Сделанные замечания носят в основном редакционный характер.

Автор диссертации провел масштабные исследования процессов переработки вторичных цветных металлов, обработку данных, приведенных в литературе, обработку результатов, полученных на 4-х экспериментальных установках и при проведении промышленных плавов. Данные, полученные им могут лечь в основу создания математической модели плавки в ТРОФ-конвертере, созданной в среде модуля «Heat and Material Balance» программного пакета HSC Chemistry. Считаю, что диссертация Меньшикова Викентия Алексеевича выполнена на актуальную тему, содержит существенно новые научные результаты, активно внедряется в производство. Это дает право мне утверждать, что диссертационная работа соискателя Меньшикова Викентия Алексеевича «Совершенствование технологии переработки медьсодержащего сырья в ТРОФ-конвертере» удовлетворяет требованиям Положения о присуждении ученых степеней, а сам соискатель заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 - металлургия черных, цветных и редких металлов.

Официальный оппонент

Заслуженный деятель науки РФ,

доктор технических наук, профессор

заведующий кафедрой «Материаловедение и физико-химия материалов»,

ФГАОУ ВО Южно-Уральский государственный университет (НИУ)

Михайлов Геннадий Георгиевич

454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76

Тел. 8-9

E-mail: mikhailovgg@susu.ru

Подпись Г.Г. Михайлова удостоверяю.

26.10.2018г.

