

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Захарьяна Семена Владимировича
«Исследование и разработка гидрометаллургической технологии переработки
бедного медно-сульфидного сырья Жезказганского региона с извлечением меди и
сопутствующих ценных компонентов сорбционным методом»
на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности
05.16.02 – металлургия черных, цветных и редких металлов

В связи с общей тенденцией к истощению рудных месторождений цветных металлов и необходимостью вовлечения в переработку бедного труднообогатимого сырья в производстве этих металлов традиционные пирометаллургические методы постепенно утрачивают свои позиции, и все большее значение приобретают гидрометаллургические технологии. Это в полной мере относится к ситуации, сложившейся в Жезказганском регионе. К настоящему времени из недр Жезказганского месторождения извлечено порядка 75 % содержащейся в нем меди. Оставшаяся ее часть сосредоточена главным образом в сравнительно бедном, ранее не перерабатывавшемся сырье, включая забалансовые сульфидные, смешанные и окисленные руды, целики, руды в обрушенных зонах, техногенные образования, в результате обогащения которого могут быть получены только т.н. «черновые» концентраты, содержание меди в которых не превышает 10 масс. %. Перерабатывать такие бедные концентраты с помощью пирометаллургических методов нерационально как с технологической, так и экологической и экономической точек зрения. Выход из сложившейся в Жезказгане ситуации, естественно, заключается в обращении к гидрометаллургическим методам, суть которых сводится к переводу меди и сопутствующих ценных компонентов в фазу раствора и последующему их извлечению из растворов. Среди различных методов, предложенных для извлечения меди из растворов различного состава, наиболее эффективными являются методы жидкостной экстракции и ионообменной сорбции. В связи с более высокой скоростью установления равновесия экстракционные процессы существенно превосходят сорбционные процессы по производительности. В то же время применение экстракционных процессов сопряжено с загрязнением перерабатываемых растворов компонентами экстрагентов вследствие как их эмульгирования, так и естественной растворимости в водных растворах. Сорбционные процессы лишены таких недостатков и являются экологически чистыми, что важно для условий Жезказгана.

В связи с этим тема диссертационной работы работу Захарьяна С.В., которая посвящена разработке гидрометаллургической технологии извлечения меди и сопутствующих ценных компонентов из черновых концентратов, полученных из бедного по

Вх. №05-19/1-206
от 20.07.20г.

содержанию меди сырья Жезказганского региона, предусматривающей использование на финишной стадии сорбционных процессов, и их физико-химическому обоснованию, является весьма **актуальной**.

Диссертационная работа изложена на 362 страницах машинописного текста, состоит из введения, основного текста, разбитого на 6 глав и включающего 43 рисунка и 63 таблицы, общих выводов по работе, списка использованных источников, насчитывающего 323 наименования, и 6 приложений.

Во **введении** автором обоснованы цель и задачи работы, ее актуальность, сформулированы пункты научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, выносимые на защиту основные положения, обоснована степень достоверности результатов, приведены сведения о личном вкладе автора, апробации работы и основных публикациях.

В **первой главе** приведены сведения об использованных методах исследований, методиках анализа и обработки полученных экспериментальных результатов. Сочетание классических методов исследований и современных инструментальных методов анализа (атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой (ICP), атомно-абсорбционного, рентгенофлуоресцентного, спектрофотометрического и др), а также, как выяснилось в дальнейшем, соответствие данных, полученных при работе в лаборатории, и данных полученных в ходе проведения укрупненных лабораторных и пилотных испытаний, позволяет считать полученные результаты вполне **достоверными**.

Следующие разделы диссертации посвящены изложению результатов проведенных экспериментов, их обсуждению, разработке технологии переработки черновых концентратов и данных, полученных в ходе проведения укрупненных лабораторных и затем пилотных испытаний. Во всех этих разделах, кроме пятой и шестой глав, изложению результатов, полученных автором, предпослан обстоятельный обзор научно-технической литературы, непосредственно касающейся обсуждаемых вопросов

Во **второй главе** приведены результаты исследований процесса выщелачивания меди и сопутствующих ей компонентов из черновых концентратов. Здесь необходимо отметить, что, вообще, для разложения сульфидных руд в последние годы чаще всего используются автоклавные процессы, т.е. окисление кислородом при повышенных температурах и давлениях. При этом следует учитывать, что автоклавные технологии эффективны при переработке не всех видов сульфидного сырья, они могут быть достаточно «капризны», и их применение их требуют наличия квалифицированной рабочей силы. С учетом этих обстоятельств автор предпочел обратиться к процессу разложения рудных

концентратов при атмосферном давлении с использованием в качестве окислителя азотной кислоты. Поскольку при обработке концентратов азотной кислотой содержащееся в них серебро остается в неразложившемся остатке, автор предложил при выщелачивании вводить в растворы азотной кислоты дозированные количества хлорида натрия, что обеспечило перевод основной массы серебра в фазу раствора. Однако азотная кислота – достаточно дорогостоящий реагент, а образующиеся в ходе выщелачивания нитрозные газы весьма токсичны. Автор учел это обстоятельство и включил в технологическую схему операции улавливания выделяющихся оксидов азота и их повторное использование для разложения концентратов.

Третья глава посвящена исследованию равновесия и кинетики сорбции меди, рения и серебра из растворов, полученных в ходе выщелачивания черновых концентратов.

Глава разбита на два основных раздела, в первом из которых последовательно приведены сведения о равновесии сорбции меди, рения и серебра на отобранных автором на основании анализа научно-технической литературы наиболее перспективных типах ионитах, во втором – сведения о кинетике сорбции тех же ионов на соответствующих ионитах. Для извлечения меди свой выбор автор вполне обоснованно сделал в пользу иминодиацетатных ионитов, рения – слабоосновных анионитов, целенаправленно синтезированных для извлечения рения, которые проявляют высокую селективность к рению, и из которых рений легко десорбируется растворами аммиака, серебра – ионитов с тиомочевинными функциональными группами.

Было последовательно рассмотрено влияние кислотности растворов на сорбцию ионов каждого из трех металлов на отобранных ионитах, сняты изотермы сорбции, что позволило выявить оптимальные условия сорбции и отобрать наиболее высокоемкие иониты: по меди – Lewatit MonoPlus TP209 XL и Puromet MTS9300, по рению – Puromet MTA1701 и Lewatit K3375, по серебру – Lewatit MonoPlus TP214 и Puromet MTS9140. При исследовании сорбции рения наряду с растворами, полученными в результате азотнокислотного разложения Жезказганских медно-сульфидных концентратов, была опробована промывная серная кислота Балхашского медеплавильного завода, и большое внимание было уделено очистке рения от селена. Кроме того, в этой же главе приведены данные по динамике сорбции рения. При изучении кинетики сорбции особое внимание уделено исследованию влияния зернения ионитов на кинетику сорбции ионов металлов.

В четвертой главе приведены экспериментальные данные, полученные при изучении десорбции меди, рения и серебра из насыщенных ими ионитов, причем были исследованы равновесие, кинетика и динамика десорбции. В результате был

выбран состав элюентов для десорбции каждого из металлов и определены оптимальные условия десорбции. Так же, как и при рассмотрении процессов сорбции, в этом разделе проведено сравнение кинетики десорбции ионов металлов из ионитов товарного зернения и измельченных ионитов.

Пятая и шестая главы являются наиболее важными в настоящей диссертации. В них дано подробное описание и обоснование разработанной технологии переработки черновых концентратов, полученных из обедненного медно-сульфидного сырья, которая включает предварительную механоактивацию концентратов, их предварительную декарбонизацию, разложение раствором азотной кислоты при добавлении хлорида натрия с улавливанием и повторным использованием нитрозных газов, нейтрализацию растворов известковым молоком и отделение железисто-гипсового кека, последовательное сорбционное извлечение из осветленных растворов вначале рения, затем серебра и, наконец, меди с помощью выявленных ранее избирательных к каждому из этих металлов сорбентов, переработку десорбатов с получением товарных продуктов, и представлены результаты, полученные в ходе проведения укрупненно-лабораторных и затем пилотных испытаний. В шестой главе также приведена оценка основных технико-экономических показателей: достигаемую степень извлечения ценных компонентов, качество конечных продуктов, их себестоимость.

В приложениях приведены копии документов, подтверждающих эффективность разработанной технологии и принятие ее к внедрению.

Представляется, что предмет научной новизны диссертационной работы можно кратко сформулировать как создание теоретических основ гидрометаллургической технологии переработки бедных медносульфидных концентратов, заключающейся в разложении концентратов растворами смеси азотной кислоты и хлорида натрия, обезжелезивании растворов и поэтапном сорбционном извлечении из полученных нитратно-сульфатно-хлоридных растворов рения, серебра и меди с выделением извлекаемых компонентов в виде товарных продуктов. Новыми являются и данные по окислительному разложению этого вида сырья растворами азотной кислоты, предусматривающему возврат отходящих нитрозных газов на стадию разложения, и предложение автора добавлять в выщелачивающие азотнокислые растворы хлорид натрия, и полученные автором систематические данные о равновесии, кинетике и динамике сорбции меди, рения и серебра на избирательных ионообменных сорбентах и их десорбции из этих сорбентов, и выявленные особенности кинетики сорбции и десорбции ионов металлов при использовании тонкодисперсных ионитов, и предложенный автором высокоскоростной вариант проведения десорбции.

Новизна предложенных автором технических решений подтверждена 7 патентами на изобретения.

Практическое значение диссертации заключается в разработке эффективной гидрометаллургической технологии переработки некондиционных медно-сульфидных концентратов с низким содержанием меди, получаемых в результате обогащения бедного рудного сырья Жезказганского месторождения, освоение которой должно обеспечить вовлечение в переработку ранее не использовавшихся руд и техногенных образований и, таким образом, восстановить сырьевую базу этого месторождения, продолжить производство меди и сопутствующих ценных компонентов и, тем самым, решить важную социально-экономическую задачу сохранения занятости населения Жезказгана.

Материалы диссертации **соответствуют специальности 05.16.02** – металлургия черных, цветных и редких металлов

Автореферат и публикации достаточно **полно** отражают содержание диссертации.

Вместе с тем, по работе имеются следующие **замечания**.

1. Выбор сорбента для извлечения того или иного компонента определяется совокупностью данных о емкостных характеристиках сорбента, а, следовательно, его избирательности к сорбируемому компоненту, скоростью установления равновесия и простоте и легкости осуществления десорбции. В связи с этим вряд ли можно считать рациональной выбранную автором структуру диссертации, во всяком случае, в ее сорбционной части: вначале идет изложение результатов исследования равновесия сорбции каждого из рассматриваемых компонентов, затем в той же последовательности кинетики их сорбции и наконец десорбции из выбранных ионообменников. Это вызвало необходимость возвращения в ряде случаев в каждой из последующих частей к данным, полученным в предыдущих частях, т.е. привело к повторам, что сделало текст диссертации несколько тяжеловесным.

2. Представляется, что автор излишне лаконично изложил некоторые полученные экспериментальные результаты. Например, в диссертации не приведены данные о степени выщелачивания серебра из концентратов растворами азотной кислоты в отсутствие добавок хлорида натрия. Автор почему-то сразу приступил к описанию результатов, полученных при разложении концентратов смесью азотной кислоты с хлоридом натрия, что делает непонятным, насколько обоснован этот прием. То же относится к сорбционной части. Например, автор лишь бегло упомянул о проведенных экспериментах по сорбции меди ионитом с бис-пиколиламинными функциональными группами, но не считает нужным привести полученные в ходе этих экспериментов данные. Между тем, приведение сравнительных данных о сорбции меди иминодиацетатными и бис-пиколиламинными ионитами могло бы помочь нагляднее обосновать выбор типа ионитов для извлечения меди, что только бы украсило диссертацию. То же

относится и к описанию аналитического сопровождению работы: отсутствуют сведения о приборах, использовавшихся при проведении анализов.

3. Возвращаясь к выщелачиванию серебра. Автор справедливо указывает, что повышение степени выщелачивания серебра из концентратов при введении в азотнокислые растворы хлорида натрия «связано с повышением с повышением окислительно-восстановительных потенциалов (ОВП) азотнокислых растворов в смеси с хлоридом по сравнению с чисто азотнокислыми», однако значения ОВП почему-то нигде не приведены.

4. В диссертации фактически не приведены данные о потерях ценных компонентов за счет соосаждения с гидроксидом железа(III) при нейтрализации продуктивных растворов.

5. Основной объем исследования по изучению кинетики сорбции меди выполнен почему-то при использовании в качестве сорбента в целом малоизбирательного к меди сульфокатионита Lewatit MonoPlus SP 112, в то время как для извлечения меди автор вполне обоснованно выбрал иминодиацетатные иониты.

6. Вполне естественно, что повышение скорости пропускания раствора аммиака через аниониты при десорбции рения позволяет сократить продолжительность этой операции, но требует объяснения, за счет чего при этом достигается более высокая степень концентрирования рения в десорбате. Вообще, при повышении скорости пропускания растворов через сорбенты процесс все в большей степени отклоняется от равновесного состояния, и, следовательно, концентрация рения в десорбате при этом должна уменьшаться.

7. Следовало пояснить, почему для извлечения меди из продуктивных растворов автор предпочел статический способ, т.е. сорбцию в каскаде аппаратов с перемешиванием (пачуков), а не динамический способ, т.е. сорбцию в колоннах. Обычно сорбцию в каскаде аппаратов с перемешиванием используют, когда речь идет о сорбции из пульп.

8. Публикации под №№ 4, 5 и 17, приведенные в автореферате, вряд ли стоило включать в список опубликованных по теме диссертации работ, который и без них достаточно представлен.

9. В тексте диссертации встречаются отдельные неточности и опiski (например, уравнения реакции, одно из которых приведено диссертации на стр. 87, другое – на стр. 250 под № 5.5, иногда используется термин «изопористые» при обозначении макропористых ионообменных смол), неудачные формулировки, неправильно построенные фразы и жаргонизмы (например, «макрокатионная среда», «снять» вместо «десорбировать»).

Высказанные замечания, хотя и несколько снижают общее благоприятное впечатление о работе, не носят принципиального характера и не ставят под

сомнение достоверность и обоснованность выводов и основных положений, защищаемых в диссертации.

Результаты представленной диссертации, безусловно, имеет важное значение для вовлечения в переработку некондиционных медно-сульфидных руд Жезказгана, и могут быть использованы при разработке гидрометаллургической технологии переработки бедного по меди рудного сырья других месторождений

Считаю, что по своей актуальности, содержанию, глубине проработки, научной новизне и практической значимости полученных результатов диссертационная работа Захарьяна С. В. **соответствует** требованиям п. 9 Положения присуждении ученых степеней в ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, Захарьян Семен Владимирович, **заслуживает** присуждения ему ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.02 – металлургия черных, цветных и редких металлов

Заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, доктор технических наук, профессор

Блохин Александр Андреевич
13.04.2020

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26,

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

E-mail: blokhin@list.ru;

тел.(812) 494-92-56

Подпись *Блохин Александр Андреевич*
Блохина
Начальник отдела кадров

Ширяев А.В.

