

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Рогожников Дениса Александровича «Азотнокислотная переработка полиметаллического упорного сульфидного сырья цветных металлов», представленную на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

**Актуальность проблемы исследования** обусловлена теоретическим обоснованием и практическим вовлечением в переработку новых компонентов минерально-сырьевой базы, обусловленных не только поиском новых месторождений, но и переоценкой запасов, подготовкой к освоению резервных месторождений, вовлечением в разработку труднообогатимых и нетрадиционных видов сырья, ранее считавшихся неперспективными, разработкой новых более экологически безопасных схем комплексной переработки сырья и утилизации отходов производства, обеспечивающих извлечение всех полезных компонентов с минимальными потерями в целях рационального природопользования.

### **Структура и анализ работы**

Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, заключения, 3 приложений, списка литературы из 281 наименования использованных источников отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 292 страницах машинописного текста, содержит приложения, 114 рисунков и 52 таблицы.

*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* охарактеризована методологическая база выполненных исследований в статическом и динамическом режимах, дана оценка достоверности полученных результатов, приведена характеристика использованных в работе реагентов. Показано, что технологии с использованием азотнокислотного выщелачивания за счет создаваемого высокого окислительного потенциала системы позволяют значительно интенсифицировать процессы разложения сырья. Вследствие протекания экзотермических реакций взаимодействия азотной кислоты с сульфидами создаются условия для нагревания раствора до требуемых температур; выделяющиеся при этом нитрозные газы в смеси с кислородом используют для

окисления сульфидов до сульфатов и последующей регенерации азотной кислоты.

*Во второй главе* приведены исследования термодинамических закономерностей гидрохимического окисления изучаемых сульфидных соединений азотной кислотой. Показан химизм протекающих реакций между сульфидами меди, цинка, свинца, железа, мышьяка, сурьмы и азотной кислотой. Рассчитаны значения изменения энергии Гиббса и констант равновесия рассматриваемых реакций для температур 20, 50 и 90 °С, что позволило выявить наиболее вероятные из них с термодинамической точки зрения.

Представлены результаты исследований равновесного распределения компонентов изучаемых систем для подтверждения результатов термодинамических расчетов, привязки их к реальным гидрохимическим условиям процесса по расходу азотной кислоты и установления очередности разложения сульфидных минералов в ходе их совместного выщелачивания.

*В третьей главе* изложены результаты аналитического исследования подвергаемого азотнокислотному выщелачиванию сульфидного сырья цветных металлов. Объекты исследований подобраны таким образом, чтобы охватить весь видовой состав исследуемых сульфидных минералов, наиболее часто встречающихся в природном сырье такого типа.

Полученные результаты подтвердили необходимость разрушения сульфидов для высвобождения благородных металлов с их последующим концентрированием в твердых остатках азотнокислотного выщелачивания. Для этого проведены лабораторные эксперименты и оптимизация параметров разрабатываемого процесса выщелачивания с использованием методов математического планирования.

*В четвертой главе* приведены результаты кинетических исследований азотнокислотного выщелачивания золотосодержащих сульфидных концентратов. Показана определяющая роль в скорости процесса поверхностной диффузии и диффузии через слой продукта – элементной серы.

Исследования кинетики азотнокислотного растворения арсенопирита в присутствии ионов железа (III) и пирита показали различие механизмов их воздействия на окисление арсенопирита. Влияние пирита связано с его каталитическим действием в начальный период, которое обусловлено ролью альтернативной поверхности для восстановления нитрат-ионов в электрохимическом контакте с арсенопиритом, при этом процесс протекает в кинетическом или смешанном режиме. Далее в течение азотнокислотного выщелачивания пирит растворяется, так как арсенопирит не влияет на показатели его растворения, поверхность контакта с раствором уменьшается,

увеличивается содержание элементной серы на поверхности арсенопирита и режим меняется на внутридиффузионный.

Представлены результаты исследований кинетики выщелачивания арсенопирита в азотной кислоте методом вращающегося диска. Изучали влияние концентрации азотной кислоты, температуры и скорости вращения диска на количество железа, переходящего в раствор в различных интервалах времени. С использованием модели полного факторного эксперимента и пакета Statgraphics получены полиномиальные и кинетические уравнения, которые адекватно описывают процесс растворения арсенопирита в исследуемых условиях. Для полученных кинетических уравнений определены значения коэффициентов режима реакции по концентрации азотной кислоты, свидетельствующие о протекании процесса растворения арсенопирита в диффузионном режиме во всем диапазоне влияющих факторов и продолжительности опытов. Показано снижение данных коэффициентов при увеличении температуры, что может объясняться образованием на поверхности диска пассивирующей пленки, препятствующей подводу азотной кислоты к поверхности арсенопирита, и свидетельствовать о переходе процесса в режим внутренней диффузии.

*В пятой главе* приведены результаты исследований улавливания нитрозных газов, образующихся при азотнокислотном выщелачивании сульфидного сырья, с последующей регенерацией азотной кислоты. Показано, что наиболее распространенным в промышленности способом утилизации отходящих нитрозных газов является их переработка в неконцентрированную азотную кислоту посредством поглощения из газовой фазы водой или разбавленной азотной кислотой. Для обеспечения наиболее эффективных условий улавливания нитрозных газов необходимо предварительно окислить их с получением высших оксидов азота, пригодных для абсорбции.

Для определения максимальной абсорбционной емкости обратного раствора выполнено моделирование процесса в динамических условиях. Использовали четыре математических модели, применяемые для адсорбции в колоннах с неподвижным слоем: Бохарта-Адамса, Томаса, Юна-Нельсона и модель «доза-реакция».

Показано, что снижение скорости потока газо-воздушной смеси, а также подбор оптимальной концентрации газов позволяют достигать концентрации обратного раствора около 300 г/дм<sup>3</sup>. Использование более совершенных абсорбционных аппаратов и организация доокисления монооксида азота перед и между абсорбционными колоннами позволит получать еще более концентрированные растворы с высокой степенью улавливания газов.

*Шестая глава* посвящена переработке растворов и кеков азотнокислотного выщелачивания упорного сульфидного сырья цветных металлов. Показано, что перспективным направлением иммобилизации мышьяка из азотнокислых растворов является осаждение в форме скородита при атмосферных условиях, что позволяет получить осадки, достаточно богатые по мышьяку, стабильные в кислых условиях.

Показано, что кек азотнокислотного выщелачивания АКЖ хорошо поддается переработке методом цианирования: извлечение золота в раствор превышает 96 %. Кек УДР является сырьем двойной упорности: извлечение золота цианированием не превышает 67 % вследствие пассивации поверхности соединениями элементарной серы и сурьмы.

Предложен метод сульфидного выщелачивания золота из кека УДР с последующим сорбционным извлечением: установленные параметры и условия проведения процесса обеспечивают высокие показатели сквозного извлечения золота из исходного концентрата УДР (более 90 %).

В **седьмой главе** по результатам балансовых испытаний предложена принципиальная технология переработки сульфидного сырья цветных металлов, головной операцией которой является азотнокислотное выщелачивание, позволяющее вскрыть сульфидную матрицу присутствующих минералов и перевести основные компоненты (Fe, Cu, Zn, As) в раствор, а пустую породу – в кек выщелачивания, куда также переходит и Au, которое при этом высвобождается и становится доступным для извлечения традиционными реагентами.

Представлены расчеты постадийного материального баланса переработки концентрата «Акжал»; расчеты экономической эффективности показали, что капитальные и операционные затраты на реализацию технологии азотнокислотного выщелачивания сопоставимы с таковыми для автоклавной технологии; дисконтированный срок окупаемости затрат при переработке 100 тыс. т концентрата «Акжал» в год по предложенной технологии составляет 6 лет.

#### **Научная новизна и теоретическая значимость исследования:**

- разработаны термодинамические модели физико-химических превращений в изучаемых гетерогенных системах;
- установлено, что при азотнокислотном выщелачивании полиметаллических упорных концентратов наибольшее влияние на кинетику процесса и пассивацию поверхности растворяемого вещества оказывает начальное содержание сульфидной серы;
- выявлены кинетические закономерности и обоснован механизм азотнокислотного растворения минерала арсенопирита в присутствии Fe (III);

– доказано, что при совместном азотнокислотном растворении арсенопирита и пирита, последний позволяет значительно интенсифицировать процесс за счет каталитического действия в начальный период;

– получены кинетические уравнения, с высокой точностью описывающие процесс азотнокислотного растворения компактного образца арсенопирита;

– построена математическая модель процесса абсорбции нитрозных газов в динамике;

– обоснован механизм протекания обменной реакции между трисульфидом мышьяка и катионами меди (II);

– показана возможность осаждения мышьяка из растворов азотнокислотного выщелачивания в виде хорошо окристаллизованных частиц скородита крупностью более 10 мкм с остаточным содержанием мышьяка в растворе не более 20 мг/дм<sup>3</sup>.

#### **Практическая значимость работы:**

– совокупность полученных в работе научных и практических результатов позволила расширить и углубить фундаментальные основы процессов гидрохимического растворения полиметаллического упорного сульфидного сырья цветных металлов с использованием азотной кислоты;

– разработана и апробирована в опытно-промышленных масштабах комплексная азотнокислотная технология переработки полиметаллического упорного сульфидного сырья цветных металлов, обеспечивающая высокие показатели извлечения целевых компонентов в готовую продукцию, получение труднорастворимых стабильных мышьяксодержащих соединений, пригодных для захоронения, высокую степень улавливания нитрозных газов и регенерации азотной кислоты;

– полученные результаты использованы при проектировании и освоении опытного гидрOMETаллургического завода на территории Жезказганского медеплавильного завода ТОО «Казахмыс Смэлтинг».

**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 благородных металлов из бедного забалансового рудного сырья и техногенных материалов.

#### **Замечания и вопросы по диссертационной работе Рогожникова Д.А.**

1. Какие схемы обогащения упорного полиметаллического сульфидного сырья для повышения извлечения цветных и благородных металлов по энерго- и материалоемкости, эксплуатационным затратам сопоставимы с флотационными технологиями?

2. В какой приоритетный вероятностный ряд, с термодинамической точки зрения, можно расположить реакции между сульфидами меди, цинка, свинца, железа, мышьяка, сурьмы и азотной кислотой?

3. Согласно диаграммам Пурбэ какие дополнительные значения окислительно-восстановительного потенциала исследованных систем выявлены, помимо значения 0,7 В для кислых сред?

4. Среди рекомендованных условий процесса извлечения железа указана температура 85 °С. Однако, этот параметр не фигурирует в уравнении (1) на стр. 13 автореферата. Каким образом была обоснована оптимальная температура процесса?

5. Насколько обусловлена воспроизводимость высоких значений степени извлечения металлов в раствор выщелачивания (более 96 %) и золота из кеков – (более 92 %)?

6. Чем обусловлена выявленная зависимость извлечения железа от содержания серы в исходном концентрате?

7. Каковы основные преимущества модели сжимающегося ядра (МСЯ) перед ранее использованными для описания кинетики гетерогенных реакций?

8. Каковы основные экологические проблемы, которые необходимо успешно решать, при промышленном использовании азотной кислоты в гидрометаллургических процессах?

#### **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 05.16.02 – Metallургия 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 пятьдесят три опубликованные работы: двадцать шесть статей в изданиях, рекомендованных ВАК и Аттестационным советом УрФУ; одна монография; один патент на изобретение; двадцать пять статей в сборниках.

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 ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», утверждённый приказом ректора от 21 октября 2019 года № 879/03, а её автор, Рогожников Денис Александрович, заслуживает присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов.

**Официальный оппонент:** доктор технических наук, старший научный сотрудник, главный специалист Исследовательского центра АО «Уралэлектромедь»

✓ Мальцев  
Геннадий  
Иванович

624091, Россия, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, Успенский проспект, дом 1, АО «Уралэлектромедь»

Телефон: (34368) 4-26-26; Факс: (34368) 4-60-96; E-mail: [mgi@elem.ru](mailto:mgi@elem.ru)

«22» января 2021 г.

Подпись Г.И. Мальцева завер

Заместитель начальника отдела кадров АО «Уралэлектромедь»

Шарипова Н.Л.