

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

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

Актуальность диссертационной работы заключается в необходимости разработки новых процессов и технологий извлечения цветных и благородных металлов, что связано с истощением разведанных богатых руд и, как следствие, вовлечением в производственный цикл различных видов более сложных месторождений и упорных залежей полезных ископаемых. С учетом увеличения расходов при добыче и обогащении подобного трудноперерабатываемого сырья, ужесточающихся требований экологического контроля на производстве, а также необходимостью комплексного подхода при разработке новых технологий предложенный автором способ вскрытия упорного сульфидного сырья цветных металлов представляется весьма оригинальным и эффективным.

В представленной к рассмотрению работе научно обосновано новое направление гидрометаллургической переработки полиметаллического упорного сульфидного сырья цветных металлов с применением азотнокислотного выщелачивания, многократным использованием образующихся нитрозных газов, утилизацией токсичных отходов в виде безопасных стабильных соединений, получением продукции цветных и благородных металлов.

Диссертационная работа изложена на 311 страницах машинописного текста, состоит из введения, основного текста, включающего 7 глав, заключения, списка литературы из 281 наименования, 3 приложений.

Апробация работы проведена в достаточно полном объеме. По теме диссертации опубликовано 53 научных работы, которые полностью отражают основное содержание диссертации, в том числе 26 статей опубликованы в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК и Аттестационным советом УрФУ, получен патент на изобретение РФ, издана монография.

Во **введении** представлена актуальность работы, обозначены цель, объекты и задачи исследования, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, указаны методология и методы исследования, выносимые на защиту положения, приведены сведения об апробации работы и публикациях.

В первой главе дана подробная характеристика объектов исследования, показано современное состояние и перспективы разработки крупнейших запасов медных и золотоносных месторождений России.

Рассмотрены наиболее распространенные способы пирометаллургической и гидрометаллургической видов переработки подобного сульфидного сырья. Критически оценены их положительные стороны и недостатки.

Подробно освещены известные в мире технологии, основанные на использовании азотной кислоты и ее производных: Nitrox, Arseno, Redox, НМС, NSC процессы и др. Показано, что в настоящее время, несмотря на эффективность, их применение ограничено вследствие недостаточной научной проработки.

Вторая глава посвящена термодинамическим исследованиям протекающих реакций при взаимодействии основных сульфидов цветных и благородных металлов с азотной кислотой. Установлены значения изменения энергии Гиббса и констант равновесия реакций для температур 20, 50 и 90 °С; построены диаграммы Пурбэ для изучаемых систем, определяющие окислительно-восстановительные условия протекающих взаимодействий; рассчитано равновесное распределение компонентов изучаемых систем. Полученные результаты позволили выявить преобладающие реакции и условия образования искомым продуктов данных взаимодействий, а также установить очередность разложения сульфидных минералов в азотнокислых средах и расход кислоты.

В третьей главе подробно изучены составы и строение подвергаемых выщелачиванию концентратов и промпродуктов посредством проведенных аналитических исследований. Подтверждена упорность данных видов сырья вследствие тонкого взаимного прорастания сульфидов друг в друге и минералах пустой породы, наличия нанодисперсных частиц благородных металлов.

Приведены результаты лабораторных экспериментов по азотнокислотному выщелачиванию и их математической обработке, что позволило установить основные параметры разрабатываемого процесса для изученных сульфидных материалов, обеспечивающие извлечение цветных металлов в раствор выщелачивания – более 96 %, извлечение золота из кеков – более 92 %.

Четвертая глава посвящена исследованию кинетических закономерностей азотнокислотного растворения упорных сульфидных концентратов и основных минералов – носителей золота – арсенопирита и пирита. При описании кинетики гетерогенных реакций с участием непористых материалов использовали модель сжимающегося ядра. Показано превалирующее влияние начального содержания

сульфидной серы в исходном материале на скорость процесса за счет протекающих экзотермических реакций сульфидов с азотной кислотой.

При исследовании кинетики азотнокислого растворения арсенопирита в присутствии пирита и ионов Fe (III) установлены особенности механизмов протекающих процессов. Добавление пирита позволяет минимизировать возникающие вследствие образования элементной серы внутридиффузионные затруднения за счет его каталитического действия и предоставления альтернативной поверхности при их контакте с арсенопиритом.

Полученные результаты сходятся с данными кинетических исследований дискового образца арсенопирита – для изученных условий протекания азотнокислотного растворения процесс переходит в режим внутренней диффузии вследствие образования пассивирующей пленки серы на поверхности минерала.

В **пятой главе** приведены результаты исследований улавливания и утилизации образующихся при азотнокислотном выщелачивании нитрозных с последующей регенерацией азотной кислоты. Показаны несколько вариантов аппаратно-технологического оформления процесса, выбор которых зависит от состава исходного выщелачиваемого материала, в особенности от содержания сульфидной серы. Для низкосернистых концентратов предложена четырехстадийная схема, основанная на использовании в качестве основного реагента при улавливании газов нитрозилсерной кислоты. При этом удается достигать степени улавливания оксидов азота > 99 %.

Для высокосернистых материалов при абсорбции нитрозных газов целесообразно применение оборотных растворов выщелачивания. Выполненные исследования с применением математических методов моделирования процесса абсорбции позволили установить, что обеспечение снижения скорости газового потока и организация дополнительного окисления между стадиями абсорбции позволяют достигать требуемых концентраций оборотного раствора ~ 300 г/дм³.

В **шестой главе** приводятся результаты исследований переработки растворов и кеков азотнокислотного выщелачивания упорного сульфидного сырья цветных металлов. Показана эффективность способов осаждения мышьяка из азотнокислых растворов в виде скородита методами дробной нейтрализации и введения гематита в качестве источника ионов Fe (III).

В качестве альтернативного способа предложено осаждать мышьяк в виде его трисульфида. Для исключения вероятного обратного растворения образующегося трисульфида мышьяка в присутствии ионов Cu (II) установлены условия протекания данной реакции с образованием сульфида меди и различных растворимых оксидных соединений мышьяка. Достижение стехиометрического

состава сульфида меди в конечном продукте возможно только при избытке катионов меди (II) и при повышенной температуре.

Для концентратов двойной упорности, не позволяющих достигать требуемых показателей извлечения золота, предложен метод сульфидного выщелачивания, заключающийся в последовательном стадийном извлечении золота из кеков азотнокислотного вскрытия в сульфидно-щелочных растворах, затем сорбционным выщелачиванием. Таким образом удастся достичь сквозного извлечения золота из исходного концентрата более 90 %, в сравнении со стандартным цианированием (67 %).

В седьмой главе приведены результаты опытно-промышленных испытаний предложенной технологии гидрометаллургической переработки сульфидного мышьяковистого медьсодержащего концентрата «Акжал». Подтверждены достигнутые при лабораторных и укрупненно-лабораторных экспериментах высокие показатели основных операций технологической схемы.

Приведены расчеты постадийного материального баланса переработки концентрата «Акжал». Подтверждена экономическая эффективность технологии азотнокислотной переработки концентрата «Акжал»: дисконтированный срок окупаемости составил 6 лет. Полученные расчеты подтверждены заключением финансовых специалистов ТОО «КазГидроМедь», приведенным в приложении 3.

Научная новизна представленной диссертационной работы заключается в установлении физико-химических основ гидрохимического растворения сульфидов цветных металлов в азотной кислоте, посредством изучения термодинамики, кинетики и механизмов процессов выщелачивания. В результате проведенных исследований впервые установлен механизм взаимодействия арсенопирита и пирита в азотнокислых средах, что позволило выявить условия, способствующие минимизации возникающих внутридиффузионных затруднений за счет образования элементной серы на поверхности сульфидов.

Исследование процесса абсорбции нитрозных газов, образующихся при азотнокислотном выщелачивании сульфидного сырья, позволило получить новую математическую модель, позволяющую рассчитать максимальную концентрацию окислителя в оборотных растворах при изменении основных параметров процесса.

Практическая значимость работы заключается в создании комплексной гидрометаллургической технологии переработки полиметаллического упорного сульфидного сырья цветных металлов, обеспечивающей высокие технико-экономические и экологические показатели; ее апробации в опытно-промышленных масштабах и использовании полученных результатов при

освоении опытного гидрометаллургического завода на территории Жезказганского медеплавильного завода ТОО «Казахмыс Смэлтинг».

Работа поддержана грантами различного уровня, что, несомненно, указывает на научную и практическую значимость проводимых автором исследований в области переработки полиметаллического упорного сульфидного сырья цветных металлов.

Диссертация написана научным, технически грамотным языком. Текст автореферата отвечает основному содержанию диссертации; производит благоприятное впечатление качество оформления и представления иллюстративного материала в работе.

Достоверность полученных выводов и результатов работы подтверждается использованием современных сертифицированных методик исследования, сходимостью теоретических и экспериментальных результатов, подтверждённых испытаниями в опытно-промышленном масштабе.

Вместе с тем при ознакомлении с диссертацией возникли ***вопросы и замечания:***

1. В первой главе при определении характеристик упорности исследуемого сульфидного сырья обращается внимание на связывание золота присутствующими в рудах природными сорбентами, в первую очередь органическим углеродом. Однако далее по тексту диссертации отсутствуют сведения о его влиянии на эффективность извлечения золота. Как в условиях азотнокислотного выщелачивания могут проявляться сорбционные свойства углерода?

2. В таблице 2.1 (стр. 56 диссертации) приводятся стандартные окислительные потенциалы некоторых распространенных окислителей, среди которых обращает на себя внимание то, что у азотистой кислоты этот показатель превышает таковой для азотной кислоты. Проводилась ли сравнительная оценка эффективности применения данных окислителей применительно к исследуемым видам сырья? Возможно ли использование солей данных кислот для вскрытия упорного сырья?

3. На рисунке 3.25 (стр. 91 диссертации) показана частица самородного серебра с примесью золота при исследовании флотационного концентрата Удерецкого месторождения методом сканирующей электронной микрокопии. Сделан вывод о том, что золото представлено наноразмерными частицами и не может быть определено оптическими методами анализа. Несмотря на наличие относительно крупных частиц серебра в исследуемом материале, ему не уделено должного внимания при оценке показателей извлечения ценных компонентов,

хотя следовало бы это сделать, учитывая его достаточно высокую рыночную стоимость.

4. Согласно уравнениям реакций 4.16, 4.17 (стр. 137 диссертации) арсенопирит при взаимодействии с азотной кислотой разлагается с образованием ионов железа (II). Могут ли при этом в системе находиться ионы железа (III) и от чего это может зависеть?

5. На основании общего заключения по 4 главе делается вывод о внутридиффузионном характере процесса растворения арсенопирита в изучаемых условиях, что связано с образованием пленки элементной серы, ограничивающей доступ азотной кислоты к поверхности минерала. Вместе с тем, нет сведений относительно пористости этих пленок, например, критерия Пиллинга-Бедвордса, что могло бы дать более точную оценку относительно возникающих лимитирующих факторов.

6. В качестве одного из эффективных способов утилизации мышьяка из образующихся растворов азотнокислотного выщелачивания предложено осаждение в виде его трисульфида. Вместе с тем известно, что данный осадок обладает достаточно высокими показателями растворимости с учетом ужесточающихся требований экологического контроля. Каким образом планируется решение данной проблемы?

7. В пункте 6.4 диссертации (стр. 229) говорится о показателях извлечения золота из кеков азотнокислотного выщелачивания плавкой на коллектор на уровне 90–95 %, хотя известно, что данный метод позволяет достигать более высоких показателей. Остается не ясным, почему автор столь категорично отнесся к данным методам извлечения благородных металлов, широко используемым в промышленности.

8. С чем связан выбор технологической схемы переработки концентрата «Акжал» при проведении балансовых испытаний разрабатываемой технологии в отношении узла улавливания образующихся нитрозных газов? В главе 5 показано, что для высокосернистых концентратов эффективно использование оборотных растворов при абсорбции, здесь же предлагается схема с применением концентрированной серной кислоты, кальцинированной соды и т.д.

9. Незначительные стилистические неточности: повторное введение аббревиатуры «МСЯ» (с. 15 и 21 автореферата); опечатка «рассчитана кажущуюся энергия...» (с. 21 автореферата); название главы 1, на мой взгляд, должно бы иметь конкретизированное название; приложениям должны быть присвоены последовательно буквы (а не цифры) и др.

Высказанные замечания не снижают общую положительную оценку работы соискателя, представленная диссертация характеризуется как самостоятельная законченная научно-квалификационная работа, соответствует специальности 05.16.02 – Metallургия чёрных, цветных и редких металлов, отрасли технические науки.

Считаю, что диссертационная работа Рогожников Д.А. отвечает требованиям п. 9 Положения о присуждении учёных степеней в ФГАОУ ВО «Уральский федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», а её автор, Рогожников Денис Александрович, заслуживает присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия чёрных, цветных и редких металлов.

Заведующая кафедрой металлургии цветных металлов ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет», доктор технических наук, профессор с

Немчинова
Нина
Владимировна

«01» 02 2021 г.

Почтовый адрес: 664074, Иркутск, ул. Лермонтова, д. 83, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет»,

телефон: +7(3952)40-51-16

адрес электронной почты: ninavn@istu.edu

