

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Крицкого Алексея Владимировича
«Гидротермальное рафинирование халькопиритных концентратов»,
представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук по
специальности 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов

Актуальность темы исследования

Несмотря на высокую эффективность, классические автогенные технологии переработки сульфидного медного сырья имеют ряд существенных недостатков. В связи с вовлечением в переработку руд с низким содержанием полезных компонентов, а также концентратов со сложным, поликомпонентным составом, интересным представляется использование гидрометаллургических технологий, обеспечивающих селективное разделение ценных компонентов и снижение негативного воздействия на окружающую среду.

Актуальность темы исследования обусловлена научным обоснованием химизма процесса гидротермальной обработки сульфидных материалов растворами сульфата меди и, последующей разработкой технологии гидрометаллургического обогащения халькопиритных концентратов по схеме «автоклавное окисление (АОВ) – гидротермальная обработка (ГТО)» с обоснованием оптимальных условий.

Структура и анализ работы

Диссертация изложена на 196 страницах машинописного текста; включает 43 рисунка, 41 таблицу и состоит из введения; пяти глав; заключения; списка литературы из 236 наименований и пяти приложений.

Во введении обоснована актуальность и степень разработанности темы 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 изложены современные способы переработки сульфидного медносодержащего сырья, включая «классические» пирометаллургические технологии; проведен анализ гидрометаллургических схем. Выявлен ряд недостатков известных гидрометаллургических технологий и обоснована перспективность обогащения халькопиритных концентратов путем автоклавной обработки по схеме «автоклавное окисление (АОВ) – гидротермальная обработка (ГТО)», где на первой стадии получают насыщенный раствор сульфата меди. Использование обогащенных медных концентратов позволит

повысить производительность действующих пирометаллургических мощностей по меди, добиться извлечения сопутствующих ценных компонентов сырья, сократить выход пылей и шлаков, объемы серосодержащих газов и транспортные расходы.

Во второй главе работы исследована кинетика гидротермальной обработки сульфидных минералов (ZnS , FeS_2 , $FeAsS$) растворами сульфата меди. Изучено влияние интенсивности перемешивания, температуры, начальных концентраций сульфата меди и серной кислоты и размера частиц на степень конверсии сульфидных минералов. Показано, что температура и размер частиц сульфидных минералов оказали наибольшее влияние на развитие реакции, в результате которой, на поверхности исходных частиц образовались слои твердых продуктов установленного состава. Процесс был условно разделен на две стадии и описан с применением модели сжимающегося ядра. Рассчитаны энергии активации, порядки реакций по реагентам, температурные коэффициенты для каждой из выявленных стадий процесса. Установлен диффузионный характер изучаемых процессов. Получены общие уравнения кинетики отдельно для каждой из стадий процессов. Сформирован ряд практических рекомендаций для гидротермального рафинирования:

1. Возможно использование сырья в присутствии минералов-примесей.
2. Повышенная температура ($230\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$), низкая кислотность ($5\text{--}10\text{ г/дм}^3 H_2SO_4$) раствора, тонкое измельчение ($10\text{--}40\text{ мкм}$) исходного материала, продолжительность 60 мин.
3. Необходима очистка растворов ГТО от примесей и их выделения в форме товарных продуктов либо экологически безопасных соединений.

Третья глава посвящена изучению автоклавного окислительного выщелачивания халькопиритного концентрата в сернокислой среде. Получено извлечение меди более 98,5 % при следующих параметрах: $t = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P(O_2) = 5\text{ atm}$; $\tau = 2\text{ час}$; $Ж/Т = 6$; $H_2SO_4 = 5\text{--}20\text{ г/дм}^3$. Реализация автоклавного окисления в двухстадийном режиме либо в более плотных пульпах позволяет получить насыщенные по содержанию меди растворы ($65\text{--}75\text{ г/дм}^3$), которые могут быть использованы в качестве среды для операции ГТО. Операцию автоклавного кондиционирования ($t = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $60\text{ г/дм}^3 H_2SO_4$, $\tau = 1\text{--}2\text{ час}$) предлагается применять для растворения железа из кека, снижая его выход до 30–34 % от массы исходного концентрата. Исследование извлечения благородных металлов из кеков с применением цианирования подтвердило необходимость проведения операции АОВ при температуре $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ для наиболее полного

разложения пирита и снижения доли элементной серы в кеках автоклавного окисления.

В четвёртой главе рассмотрена гидротермальная обработка халькопиритного концентрата растворами сульфата меди, позволяющая улучшить его качество, трансформируя фазу халькопирита (CuFeS_2) в фазы дигенита ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$) и джурлеита ($\text{Cu}_{1.94}\text{S}$), в связи с чем, содержание меди возрастает с 18–19 до 50–60 %; получены растворы с низким содержанием меди (< 0,5 г/дм³). Построена параметрическая модель гидротермальной обработки и предложена двухстадийная схема гидротермального обогащения халькопиритных концентратов. Проведены балансовые опыты и проанализированы продукты предложенной технологии. Подтверждено, что обработка концентратов в гидротермальных условиях способствует частичному либо полному переходу в раствор вторичных компонентов концентрата, таких как Fe (>70 %), Zn (>80 %), Ni (>80 %), As (>20 %), S (>30 %), что способствует очистке обогащенного продукта от примесей и повышению привлекательности его использования в пирометаллургических схемах. Предложены варианты использования обогащенного концентрата и доработки растворов ГТО.

В пятой главе произведен расчет оборудования, материальных и тепловых балансов, а также экономической эффективности гидрометаллургической технологии обогащения халькопиритных концентратов по схеме автоклавное окисление–гидротермальная обработка в расчете на получение 832 тыс. т богатого медного концентрата. Основной статьей расхода является электроэнергия. Технология позволяет достигать сквозного извлечения меди более 98 %, 93 % Au, 20 % Ag из концентрата. Подтверждена высокая экономическая эффективность предлагаемой технологии. Срок окупаемости инвестиционного проекта составляет 3 года.

Научная новизна и теоретическая значимость исследования:

- определены кинетические параметры гидротермального взаимодействия основных минералов–примесей медных концентратов (сфалерит, пирит, арсенопирит) с растворами сульфата меди;
- установлены химический и минералогический составы флотационного халькопиритного концентрата Михеевского ГОКа;
- предложен механизм протекания процессов и получены обобщающие уравнения для описания скорости взаимодействия сульфата меди с сульфидными минералами (ZnS , FeS_2 , FeAsS) в системах $\text{MeS}-\text{CuSO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4$;

- исследованы условия процессов автоклавного окисления и последующей гидротермальной обработки халькопиритных концентратов растворами сульфата меди с получением богатого концентрата (более 50 % Cu) и раствора сульфата железа (II).

Практическая значимость работы:

- обоснованы оптимальные технологические показатели процессов автоклавного окисления и гидротермальной обработки раствором сульфата меди халькопиритного концентрата Михеевского ГОКа, гарантирующих определенный выход и качество промпродуктов;
- разработана принципиальная технологическая схема гидрометаллургического обогащения халькопиритных концентратов с применением автоклавного окисления и гидротермальной обработки;
- дана оценка экономической целесообразности применения данной технологии и предложены пути доработки промпродуктов.

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 соответствие известным данным в области теории и практики гидро- и пирометаллургических 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 теоретические положения и экспериментально обоснованные технологические разработки необходимо использовать при реконструкции существующих или организации новых производств по комплексной переработке бедного забалансового рудного сырья и некондиционных техногенных материалов и продуктов.

Замечания и вопросы по диссертационной работе Крицкого А.В.

1. Для изучения кинетических характеристик обработки сульфидов Zn, Fe, As растворами сульфата меди применяли модель сжимающегося ядра. Каковы преимущества этой модели по сравнению с ранее использовавшимися?
2. Чем обусловлен выбор диапазонов концентраций реагентов в исходном растворе, крупности частиц (20–100 мкм) и скорости перемешивания (40–100 об/мин) при изучении влияния этих параметров на степень конверсии Zn, Fe, As?

3. При гидротермальной обработке на поверхности частиц формируются слои: 1-стадия – CuS, Cu⁰; 2-стадия – Cu₂S, Cu⁰, S⁰. Почему именно слои 2-стадии, в отличие от слоев 1-стадии являются причиной существенных диффузионных осложнений?

4. Какие конкретно физико-химические свойства используемых твердых материалов изменяются при повышенных температурах автоклавных процессов?

5. Как объяснить, что при гидротермальной обработке FeAsS значения порядков реакции по CuSO₄ одинаковые – 0,2 для обеих стадий, хотя 1-стадия протекает в кинетическом режиме, а 2-стадия — во внутридиффузионном?

6. Каковы дополнительные причины увеличения извлечения меди в раствор из состава халькопиритного концентрата при повышении давления кислорода и температуры процесса, помимо окисления сульфидов?

7. Сформулируйте основные экологические проблемы, которые необходимо учитывать при промышленном внедрении технологической схемы обогащения халькопиритных концентратов?

8. Укажите перспективы и возможности модернизации предложенной технологической схемы переработки халькопиритных концентратов с целью улучшения её технико-экономических показателей?

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 – Металлургия 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 девять опубликованных работ: семь статей в изданиях из перечня ВАК и Аттестационного совета УрФУ; две статьи 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 кандидата 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, Крицкий Алексей Владимирович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Металлургия 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

«24» февраля 20 21 г.

Подпись Г.И. Мальцева заверяю:

Заместитель начальника отдела
кадров АО «Уралэлектромедь»



Шарипова Н.Л.

Я, Мальцев Геннадий Иванович, согласен на автоматизированную
обработку персональных данных, приведённых в этом документе,

Г.И. Мальцев