

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ

КВАЛИТЕТ

Юридический адрес: 140000, М.О., г. Азобершы, Котельнический проезд, д. 4, лит. В, ком. 7
Почтовый адрес: 140000, М.О., г. Азобершы, а/я 2791 E-mail: qualitet2004@mail.ru
ОГРН 1027739303650 ИНН 7709048728 КПП 502701001 ОКПО 40065452
Тел: (495) 679-86-27, факс: (495) 679-86-31

ОТЗЫВ

официального оппонента Нафталя Михаила Нафтольевича на диссертационную работу Крицкого Алексея Владимировича по теме: **«Гидротермальное рафинирование халькопиритных концентратов»**, представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – **Металлургия черных, цветных и редких металлов**

Цели и задачи диссертационной работы

Диссертационная работа посвящена исследованию гидротермального взаимодействия халькопиритных концентратов и индивидуальных сульфидных минералов с раствором сульфата меди, и разработке эффективной гидromеталлургической технологии обогащения медного сырья.

Актуальность выполненной работы

Медно-порфировые месторождения являются одними из ведущих промышленных типов медного и медно-молибденового оруднения. Доля запасов меди, связанных с этими объектами, в России ежегодно увеличивается. Создание на базе медно-порфировых месторождений долгосрочных, крупных горных предприятий – одна из самых перспективных и приоритетных задач для добывающей промышленности России.

Медно-порфировые руды – принципиально новый источник сырья как для страны в целом, так и для предприятий обогатительно-металлургического комплекса Урала. Нужны новые комбинированные технологии обогащения, которые бы позволили рентабельно разрабатывать крупнейший пласт этих месторождений, а это миллиарды тонн руды. Добыча и обогащение медно-порфировых руд (с содержанием меди $\leq 0,4\%$) уже осуществляется на Михеевском ГОКе, который интегрирован в производственную цепочку «Русской медной компании» («РМК»). Указанный контур «РМК» включает в себя полный цикл производства: от добычи полезных ископаемых до выпуска готовой продукции – медных катодов и катанки. Проектная мощность переработки руды на Михеевском ГОК составляет до 27 млн. т в год (запущен 17 декабря 2013 года). В конце 2020 г. РМК запустил ещё один крупный ГОК по добыче и обогащению медно-порфировых руд – Томинский (проектная мощность переработки руды 28 млн. т в год). В

ближайшей перспективе ожидается запуск ГОКа в Чукотском АО («Баимская ГДК», комплексное золото-медное месторождение медно-порфирикового типа), на котором планируется производство 500 тыс. т медного концентрата в год.

Эти масштабные проекты имеют стратегическое значение для развития всей цветной металлургии страны. Запуск производства будет способствовать развитию отечественной минерально-сырьевой базы и позволит России укрепить свои позиции на международном рынке.

Вместе с тем, характерные физические и химические свойства медно-порфириковых руд, их достаточно высокая крепость, низкое содержание основного металла и ряд других особенностей требуют применения новейших технологий добычи, обогащения и последующей переработки.

Поиск новых, нетрадиционных, технологий обогащения халькопиритных концентратов сегодня как никогда актуален, поскольку запасы российских месторождений богатых медно-колчеданных руд на Урале практически исчерпаны. По этой причине многие предприятия цветной металлургии Уральского региона России испытывают серьезные трудности в обеспечении сырьем. В настоящее время остро стоит проблема рентабельной переработки медных концентратов, получаемых из более бедной руды медно-порфириковых месторождений.

Наиболее перспективными являются комбинированные технологии, основанные на совмещении современных автогенных пиро- и автоклавных гидрометаллургических процессов. В диссертационной работе предложен один из вариантов такой композиции, включающий химическое дообогащение халькопиритных концентратов путем их автоклавной обработки в сульфатных средах по схеме «автоклавное окислительное выщелачивание - гидротермальная обработка» («АОВ-ГТО»). При этом АОВ предлагается использовать для получения насыщенного раствора сульфата меди. Использование такого подхода позволит повысить производительность действующих на Урале пирометаллургических мощностей по производству меди, увеличит извлечение сопутствующих ценных компонентов сырья, сократит выход пылей и шлаков, уменьшит объемы серосодержащих газов и транспортные расходы. Гидрометаллургическое обогащение достигается замещением металлов-примесей сульфидных минералов медью с образованием ковеллина (CuS), и последующей его трансформацией в ряду « $\text{CuS-Cu}_{1,8}\text{S-Cu}_2\text{S}$ ».

Исследованный в диссертации вариант высокотемпературной автоклавной обработки халькопиритных концентратов растворами сульфата меди – один из наиболее эффективных методов их обогащения и очистки от ряда примесей. При этом, предлагаемый в работе способ комбинированной автоклавно-пирометаллургической переработки халькопиритных концентратов, безусловно, следует рассматривать в качестве основы для создания оптимальной технологической схемы переработки медно-порфириковых руд.

В связи с этим, диссертационная работа Крицкого А.В, посвящённая изучению закономерностей гидротермального рафинирования халькопиритовых концентратов и разработке эффективной гидрометаллургической технологии обогащения медного сырья, несомненно является актуальной.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций

При проведении исследований гидротермального взаимодействия халькопиритных концентратов и индивидуальных сульфидных минералов с раствором сульфата меди диссертант использовал аттестованные методы: атомно-абсорбционной спектрометрии (AnalytikJena novAA-300), атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Thermo Electron Corporation iCAP 6500 Duo), рентгенофлюоресцентной спектроскопии (Shimadzu EDX-720), рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD-7000), электронной оптической микроскопии (ZEISS Microscopy Carl Zeiss Sigma VP), лазерной дифракции (Sympatec Helos/BR) и др. Работа выполнялась с применением методов математического планирования эксперимента, компьютерных программ моделирования и обработки информации. Использование данных методов позволило определить химический и минеральный состав исходного сырья, продуктов и получаемых полупродуктов, а также провести оптимизацию автоклавных процессов переработки халькопиритных концентратов и кинетический анализ гидротермального взаимодействия сфалерита, пирита и арсенопирита с растворами сульфата меди в системе «MeS - CuSO₄ - H₂SO₄» с применением модели сжимающегося ядра (SCM).

Результаты, полученные при использовании данных методик, хорошо обоснованы и убедительны. Автором проведён анализ научно-технической литературы, поставлены задачи. Основные положения и результаты диссертации доложены и обсуждены на Международных и Всероссийских конференциях, конгрессах и семинарах, а также опубликованы в открытой печати.

Достоверность результатов

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, т.к. в работе использованы стандартизированные методы анализа, сертифицированное оборудование, современные средства и методики проведения исследований, достоверные и аттестованные методики выполнения измерений. Результаты исследований подтверждаются согласованностью данных эксперимента и научных выводов, воспроизводимостью результатов лабораторных испытаний.

Научная новизна результатов работы

В диссертации впервые показана возможность извлечения мышьяка и железа из арсенопирита (FeAsS) гидротермальной обработкой в автоклавах растворами сульфата меди без введения внешних окислителей, изучена кинетика взаимодействия и предложен возможный механизм протекания процесса. Проведено кинетическое исследование гидротермального взаимодействия растворов сульфата меди со сфалеритом (ZnS) и

пиритом (FeS_2) в расширенном диапазоне изменяемых параметров, предложен возможный механизм протекания процесса. Впервые проведено детальное кинетическое исследование гидротермального взаимодействия раствора сульфата меди с сульфидными минералами (ZnS , FeS_2 , FeAsS), позволившее установить двухступенчатый механизм протекания реакции, предложена методика обработки результатов кинетических исследований двухстадийных процессов. Получены кинетические уравнения для описания процессов взаимодействия сульфидных минералов с растворами сульфата меди в системах « $\text{MeS}-\text{CuSO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4$ », показано, что исследованные процессы протекают во внутридиффузионном режиме. Предложены оптимальные условия гидрометаллургического обогащения халькопиритных концентратов растворами сульфата меди.

Научная (теоретическая) и практическая значимость

Результаты выполненных соискателем исследований имеют высокую научную ценность и практическую значимость для металлургической отрасли промышленности, поскольку разработанный способ гидротермального рафинирования позволяет получать из бедных медно-порфировых руд обогащенные халькопиритные концентраты, переработка которых в автогенных плавильных агрегатах обеспечит высокие технико-экономические показатели.

Диссертантом определены условия процесса АОВ халькопиритных концентратов с извлечением в раствор не менее 98 % меди и условия процесса их ГТО растворами сульфата меди с получением концентрата высокого качества (≥ 50 % Cu) и раствора сульфата железа (II).

Практическая ценность полученных результатов очевидна. В результате проведенных исследований разработан способ автоклавного растворения железа из кеков АОВ, предложены пути извлечения благородных металлов. Показана возможность селективного перевода примесей халькопиритных концентратов в раствор на стадии ГТО и предложены пути их выделения. Разработана принципиальная технологическая схема гидрометаллургического обогащения халькопиритных концентратов, предложены варианты использования обогащенного концентрата в действующих пирометаллургических схемах и пути реализации промпродуктов технологической схемы.

Оценка содержания диссертации

Диссертация Крицкого А.В. изложена на 196 страницах, включает 43 рисунка, 41 таблицу и 5 приложений. Состоит из введения, пяти глав, заключения и библиографического списка в составе 236 наименований.

В первой главе изложены современные способы переработки сульфидного медьсодержащего сырья. Показано, что более 70 % мирового производства меди основано на использовании «классических» пирометаллургических технологий. Переход к чисто гидрометаллургическим технологиям требует разработки высокоэффективных

технических решений, способных конкурировать с автогенными пирометаллургическими процессами. Наиболее перспективными являются комбинированные технологии, основанные на совмещении современных автогенных пиро- и автоклавных гидрометаллургических процессов. Приведены примеры коммерческого использования гидрометаллургических технологий, включая: хлоридные, биохимические, атмосферные и автоклавные сульфатные. Рассмотрены известные варианты гидрометаллургических процессов, используемых для обогащения медных концентратов и промпродуктов. Проанализированы их преимущества и недостатки.

Показано, что в Уральском регионе, в условиях динамичного освоения медно-порфировых месторождений меди с применением передовых технологий обогащения, производительность обогатительных фабрик по производству медных концентратов превышает производительность действующих пирометаллургических мощностей их переработки. Проблема может быть решена двумя путями: либо наращиванием пирометаллургических мощностей, что связано со значительным увеличением капитальных и эксплуатационных затрат, либо дообогащением исходного флотоконцентрата с использованием современных автоклавных процессов.

Из всего многообразия известных способов в качестве наиболее перспективного варианта диссертант определил технологию химического дообогащения халькопиритных концентратов путем их автоклавной обработки в сульфатных средах по схеме «АОВ-ГТО». При этом АОВ предлагается использовать для получения насыщенного раствора сульфата меди. Соискатель отметил, что химизм гидротермального взаимодействия сульфидных минералов-примесей с раствором сульфата меди, а также кинетические особенности процессов изучены недостаточно. В современных публикациях также отсутствуют данные о проведении исследований по оптимизации процесса ГТО халькопиритных концентратов.

Во второй главе приведены результаты исследований кинетики обработки сульфидов ZnS , FeS_2 , $FeAsS$ растворами сульфата меди. Оценивали влияние ряда параметров на степень разложения ZnS , FeS_2 и $FeAsS$, в том числе: температуры (170-250 °С); концентрации серной кислоты (0,05-0,6 моль/дм³) и меди (0,08-0,96 моль/дм³) в исходном растворе; крупности частиц (20-100 мкм) и скорости перемешивания (40-100 об/мин). Для изучения кинетических характеристик процессов применяли модель сжимающегося ядра.

Эксперименты проводили на лабораторной автоклавной установке, ограничивающей взаимодействие проб сульфидных минералов с раствором до достижения заданной температуры.

Частные зависимости разложения сульфидных минералов от переменных факторов показали, что процесс ГТО развивается в две стадии: в первые 10 мин. скорость разложения минералов значительно выше, чем в интервале 10-120 мин. Для выяснения причин замедления процесса, исследована поверхность материалов после ГТО. Установлено, что остаток после гидротермальной обработки ZnS и FeS_2 представлен

смесью $\text{Cu}_{1,8}\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}$, а в остатке материала после гидротермальной обработки FeAsS обнаружена металлическая медь и элементарная сера. При этом на поверхности частиц ZnS и FeS_2 при ГТО формируется слой вторичных сульфидов меди, что, вероятно, и является причиной диффузионных осложнений. Металлическая медь обнаружена как на поверхности частиц FeAsS , так и в форме свободных агломератов, практически не содержащих серу. Для каждой из стадий процесса ГТО рассчитаны значения критерия «Пиллинга-Бэдвордса». Результаты расчёта подтвердили то, что причиной отмеченных диффузионных затруднений является образование твердых продуктов реакций на поверхности минералов. Экспериментальные данные обработаны с применением модели сжимающегося ядра (SCM).

Установлено, что процесс гидротермальной обработки ZnS и FeS_2 раствором сульфата меди на обеих стадиях протекает во внутридиффузионном режиме, в то время, как первая стадия процесса гидротермальной обработки FeAsS протекает в кинетическом режиме, а вторая – во внутридиффузионном.

Рассчитаны экспериментальные константы скорости ГТО сульфидных минералов растворами CuSO_4 при температурах 170-250 °С, для каждого из этапов процесса определена энергия активации. Получены общие кинетические уравнения обработки ZnS , FeS_2 и FeAsS растворами сульфата меди для каждой из стадий взаимодействия, отражающие влияние концентрации реагентов, температуры и продолжительности обработки.

На основании экспериментальных данных и теоретического анализа, диссертантом предложен механизм протекания реакций в две стадии. Стадия 1: для ZnS и FeS_2 (1-10 мин.) – внутридиффузионный режим, для FeAsS – кинетический режим. Стадия 2: для ZnS , FeS_2 и FeAsS (20-120 мин) – внутридиффузионный режим.

В третьей главе представлены результаты исследования химического, гранулометрического и минералогического составов халькопиритного концентрата, а также основные результаты и закономерности, выявленные при проведении исследований операции высокотемпературного АОВ для переработки концентрата и получения насыщенного медного раствора. В исследовании использовали халькопиритный концентрат, полученный при обогащении медно-порфировой руды Михеевского месторождения (Южный Урал). Материал характеризуется повышенным содержанием кварца и низким содержанием пирита; крупность материала 90 % классов –74 мкм.

Показано, что повышение давления кислорода и температуры оказывают положительное влияние на извлечение меди в раствор. При высоких значениях исходной концентрации H_2SO_4 (50-80 г/дм³) в растворе, осложняется фильтрация конечной пульпы АОВ, что объясняется формированием кремниевой кислоты. На основании полученных результатов предложены условия ($t = 190$ °С; $P_{\text{O}_2} = 0,5$ МПа; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 10-30$ г/дм³; $\tau = 90$ мин.), обеспечивающие извлечение не менее 98 % меди в раствор. Получено

уравнение регрессии, прогнозирующее извлечение меди при АОВ в интервале изученных параметров: $P_{O_2} = 0,1-0,7$ МПа; $t = 130-200$ °С; $[H_2SO_4] = 2-65$ г/дм³; $\tau = 90$ мин.

Установлено, что повышение температуры АОВ до 220 °С интенсифицирует процессы окисления сульфидов, вследствие чего возрастают скорости: извлечения меди в раствор и осаднения железа из раствора в форме гематита. Также отмечено, что при 220 °С в процессе АОВ возрастает степень разложения пирита. Это повышает извлечение драгоценных металлов (ДМ) при цианировании кеков выщелачивания.

Балансовые опыты, проведённые в условиях рекомендованных параметров АОВ, подтвердили возможность получения растворов с содержанием меди 65-75 г/дм³ для их последующего использования на стадии ГТО. Кеки стадии АОВ, полученные при 190 °С, состоят в основном из гематита (Fe_2O_3), кварца (SiO_2), недорастворенных сульфидов, а также содержат до 5 % элементной серы; выход их составляет 55-63 %. При увеличении температуры АОВ, выход кеков возрастает в связи с развитием реакций гидролиза железа, а доля элементной серы в них снижается.

Для снижения выхода кеков, а также увеличения содержания в них ДМ, после АОВ предложено проводить операцию автоклавного кондиционирования (АК) в нейтральной атмосфере для растворения железа. В экспериментах по исследованию АК проводили АОВ халькопиритного концентрата при рекомендованных параметрах (190 °С), варьируя исходную кислотность АОВ (15-60 г/дм³ H_2SO_4), после чего, проводили АК, варьируя температуру (110-200 °С). Показано, что увеличение температуры АК приводит к повышению выхода кека, по-видимому, в результате развития гидролиза железа, несмотря на дефицит окислителя. Увеличение концентрации H_2SO_4 в исходном растворе, напротив, способствует снижению выхода кека, увеличивая скорость реакции. Для АК рекомендована повышенная концентрация H_2SO_4 в исходном растворе (> 40 г/дм³) и температура ниже 160 °С. На основе полученных данных построена регрессионная модель процесса АК, прогнозирующая выход кека в указанном диапазоне варьируемых параметров.

Экспериментально показано, что операция АК при рекомендованных параметрах ($t = 110$ °С; $[H_2SO_4] = 60$ г/дм³; $\tau = 120$ мин) позволяет снизить выход кека АОВ с 55-63 до 30-40 %, и, как следствие, увеличить почти в 2 раза содержание в нём ДМ. Основными фазами кека от операции АК являются: Fe_2O_3 (23-33 %) и SiO_2 (47-53 %); химический состав, %: 21,9 Fe; 24,3 Si; 0,6-2,0 Cu; 0,8-1,5 Pb; 1-6 S; 12,8 Au (г/т), 117 Ag (г/т). Содержание элементной серы в кеках АК зависит от температуры АОВ.

Изучено влияние температуры стадии АОВ (190-240 °С) на эффективность извлечения ДМ из кеков выщелачивания методом цианирования. Установлено, что скорость и степень извлечения золота при цианировании возрастают с увеличением температуры операции АОВ. Это связано с повышением степени разложения сульфидных минералов, в особенности пирита, а также снижением содержания элементной серы. Извлечение серебра при цианировании, напротив, при увеличении температуры операции

АОВ снижается и не превышает 20 %. Это объясняется образованием аргентоярозита – $\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, – который проявляет химическую стойкость по отношению к NaCN .

Умеренный расход NaCN (6 кг/т) зафиксирован при цианировании кека АОВ, полученного при температуре 240 °С, что обусловлено наиболее полным окислением сульфидной серы до сульфатной. Исходя из этого, рекомендовано: проводить стадию АОВ халькопиритного концентрата при повышенной температуре, а полученные кеки обрабатывать перед цианированием одним из известных методов для разложения аргентоярозита.

На основании проведения исследований диссертантом рекомендованы следующие параметры операции АОВ: $t = 240$ °С; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 30\text{-}60$ г/дм³; $P_{\text{O}_2} = 0,5$ МПа; $\tau = 120$ мин). При этих параметрах происходит наиболее полное разложение сульфидных минералов, содержащих цветные и драгоценные металлы, и окисление сульфидной серы до сульфатной. Окисленную пульпу рекомендовано направлять в процесс АК для снижения выхода твёрдого остатка. Полученный медьсодержащий раствор после отделения от твёрдого используется в операции ГТО.

В четвертой главе работы представлены результаты исследования химического, гранулометрического и минералогического составов халькопиритного концентрата и основные результаты, полученные при оптимизации процесса ГТО.

Исследовано влияние температуры (150-230 °С), молярного отношения $\text{Cu}_{\text{CuSO}_4}/\text{Cu}_{\text{CuFeS}_2}$ ($r = 1,2\text{-}3,3$), отношения Ж:Т = (4-10):1, начальной концентрации серной кислоты (5-120 г/дм³) и продолжительности (60-120 мин.). Модельный раствор с высокой концентрацией Cu готовили с использованием сульфата меди («х.ч.» > 99,5 %) в соответствии с требуемым соотношением $\text{Cu}_{\text{CuSO}_4}/\text{Cu}_{\text{CuFeS}_2}$.

Полученные данные свидетельствуют о положительном влиянии температуры и молярного отношения $\text{Cu}_{\text{CuSO}_4}/\text{Cu}_{\text{CuFeS}_2}$ на повышение содержания меди в конечном кеке (обогащённом медном концентрате – ОМК).

Рекомендованы следующие параметры процесса ГТО халькопиритных концентратов растворами сульфата меди: $t = 230$ °С; $\text{Cu}_{\text{CuSO}_4}/\text{Cu}_{\text{CuFeS}_2} = 1,87\text{-}1,92$; Ж:Т = 6:1; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 20\text{-}40$ г/дм³; $\tau = 60\text{-}100$ мин. При этом медь осаждается из раствора не менее, чем на 97 %, а содержание её в ОМК возрастает до 50-60 % (с 18-22 %). Однако, часть меди остается в растворах после ГТО, что требует их очистки.

Установлено, что в процессе ГТО в ходе нагрева пульпы активность халькопирита становится значительной после достижения температуры 200 °С. В течение последующих 60 мин. концентрация Cu в растворе интенсивно снижается, что можно объяснить взаимодействием CuFeS_2 и CuS с CuSO_4 , отвечающем трансформации в ряду « $\text{CuFeS}_2\text{-CuS-Cu}_{1,8}\text{S-Cu}_{1,96}\text{S-Cu}_2\text{S}$ ». Последующее замедление осаждения меди, отмеченное в интервале 60-120 мин., вероятно, обусловлено диффузией Cu^{2+} к поверхности непрореагировавших сульфидов меди (CuFeS_2 , CuS , $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$) через слой образующегося Cu_2S . При данных параметрах получен ОМК следующего состава, %:

55 Cu; 5,3 Fe. Выход ОМК – 95-105 %. Медь в ОМК преимущественно представлена дигенитом ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$) и джарлеитом ($\text{Cu}_{1,96}\text{S}$).

На основании результатов исследований диссертантом предложена технологическая схема гидрометаллургического обогащения халькопиритных концентратов на основе комбинации процессов «АОВ-ГТО». Полученные при АОВ растворы ($65-75 \text{ г/дм}^3 \text{ Cu}$) предлагается направлять в операцию ГТО для обогащения новой порции халькопиритного концентрата. Переработка ОМК в действующем пирометаллургическом цикле рассматривается автором работы в двух вариантах:

- Переработка ОМК в смеси с исходным флотоконцентратом в процессе автогенной плавки. В случае соотношения ингредиентов смеси, равного 1:1, производительность передела по меди возрастет на 70-85 %, при этом содержание серы в исходной шихте, поступающей на плавку, снизится на 10-15 %, а отношение Fe/SiO_2 – до 1:1. Последнее потребует дополнительных энергетических затрат (кислород, природный газ/мазут) и введения известнякового флюса для ошлакования SiO_2 .

- Переработка ОМК в качестве основного компонента шихты в пирометаллургическом процессе. В этом случае производительность передела по меди возрастет на 150-170 %, содержание серы в исходном материале снизится на 20-30 %, а отношение Fe/SiO_2 – до 1:2. Показано, что переработка такого сырья потребует дополнительных энергетических затрат (полуавтогенный режим: кислород, природный газ/мазут) и введения значительного объема известнякового флюса для перевода SiO_2 в шлак.

Полученные при ГТО, насыщенные по Fe^{2+} растворы, помимо собственно сульфата железа, содержат значительное количество примесей, часть которых (Zn, Ni) будет накапливаться при рециклинге оборотных растворов. Возможны следующие варианты их переработки:

- селективное выделение железа известными методами с последующим получением товарных продуктов;

- часть оборотного раствора предлагается выводить для получения «грязных» сульфатов (Ni, Zn, Cu).

Предполагается, что циркулирующий в обороте мышьяк будет при АОВ соосаждаться в труднорастворимой форме (арсенат железа) и с кеком выщелачивания выводиться из технологии.

Драгоценные металлы в растворе ГТО не обнаружены и могут быть извлечены при последующей переработке обогащенного концентрата одним из традиционных способов.

В пятой главе изложены контуры разработанной технологии гидрометаллургического обогащения халькопиритных концентратов и принципиальная схема цепи аппаратов. Основная идея схемы состоит в следующем. Исходный халькопиритный концентрат делится на два потока. Один поток концентрата поступает в операцию АОВ для наработки необходимого количества раствора сульфата меди. Второй поток концентрата поступает напрямую в операцию ГТО (куда также поступает раствор с

операции АК). Пульпа от операции АОВ подается в процесс АК, после которой медьсодержащий раствор поступает в операцию ГТО. Кеки после операции АК подвергаются цианированию для извлечения драгоценных металлов.

Предложенная технологическая схема гидрометаллургического обогащения халькопиритных концентратов позволяет получить богатый медный концентрат (50-60 % Cu) и ряд промпродуктов. Способы переработки полученных промпродуктов требуют дальнейшего исследования.

Технико-экономические расчеты подтверждают эффективность предложенной технологии гидрометаллургического обогащения халькопиритных концентратов. Ожидаемый срок окупаемости – 3 года.

Также сформулированы предложения по перспективному использованию результатов исследований. В частности, показано, что при гидротермальной обработке халькопиритных концентратов помимо железа (70-85 %) в раствор переходит более 90 % Zn и Ni. Это перспективно для переработки медно-цинковых и медно-никелевых концентратов, а также полиметаллических промпродуктов с селективным переводом этих элементов в раствор и их последующим извлечением.

Публикации, отражающие основное содержание диссертации

По теме диссертации опубликовано 9 научных работ, в том числе: 7 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и Аттестационным советом УрФУ, 2 публикации в сборниках материалов Международных конференций.

Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с установленными требованиями.

Автореферат и опубликованные статьи полностью отражают основное содержание диссертации.

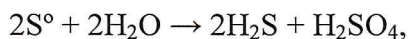
ЗАМЕЧАНИЯ И ВОПРОСЫ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ

По диссертационной работе имеются следующие замечания и вопросы.

I. Замечания

1. В уравнениях реакций 1.4, 1.5-1.7 и 1.13 необходимо уравнивать левую и правую части (по сере).

2. На стр. 58 говорится, что «взаимодействие сульфидных минералов с растворами сульфата меди может протекать в две стадии: (1: кинетический режим) взаимодействие сульфата меди и сульфидных минералов ... с образованием первичного слоя твердых продуктов (... Cu⁰ и S⁰ для FeAsS)». И это при температуре 220 °С (температура ГТО). Утверждение достаточно спорно. Во-первых, элементная сера (моноклинная высокотемпературная модификация) плавится при температуре 119,3 °С и не может быть твердой. Во-вторых, при 220 °С элементная сера, образующаяся в операции АОВ не может существовать – она интенсивно растворяется как по реакции гидролиза:



так и окисляется по реакции:

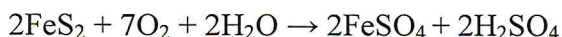


Поэтому диффузионное торможение процесса конверсии FeAsS, отмеченное на 2-й стадии ГТО (стр. 74), не может быть вызвано «экранированием частиц минерала элементарной серой». Диффузионный режим разложения FeAsS, по-видимому, вызван образованием на поверхности частиц минерала плотной плёнки цементной меди, обнаруженной при анализе твёрдых остатков ГТО.

3. Рисунок 2.10 следует назвать: «Зависимость величины $[1-3 \cdot (1-X)^{2/3} + 2 \cdot (1-X)]$ от продолжительности гидротермальной обработки ZnS (А), FeS₂ (В) и FeAsS (С) раствором CuSO₄ при различной температуре процесса».

4. Рисунок 2.11 следует назвать: «Зависимость величины $[1-3 \cdot (1-X)^{2/3} + 2 \cdot (1-X)]$ от продолжительности гидротермальной обработки ZnS (А), FeS₂ (В) и FeAsS (С) раствором CuSO₄ при различной температуре на разных стадиях взаимодействия (линейная аппроксимация).

5. Окисление пирита в условиях АОВ халькопиритового концентрата ($t = 240$ °С; $P_{O_2} = 4-6$ атм; $[H_2SO_4] = 20-30$ г/дм³; $\tau = 120$ мин) по реакции 3.3 (с образованием элементарной серы) – маловероятно. Количественно такая реакция протекает при низких температурах и высоких концентрациях кислоты. Обычно в автоклавных условиях при высоких температурах (≥ 200 °С) окислению пирита описывается реакцией:



6. На стр. 119 (разд. 5.1) приведено описание технологической схемы. Предложен процесс «уголь-в-выщелачивании» (CIL – «carbon in leaching»): процесс выщелачивания золота и серебра цианистыми растворами с одновременной адсорбцией металла из пульпы активированным углем. При этом сквозное извлечение серебра из-за образования в операции АОВ аргентоярозита ожидается на уровне 10-25 %. Вместе с тем, пульпу без дополнительной обработки для разложения ярозита направляют в хвостохранилище. В выводах разд. 5.5 резюмируется, что «технология позволяет достигать сквозного извлечения меди более 98 %, а также 93 % Au и 20 % Ag из концентрата 1». Здесь наблюдается нестыковка материала, поскольку ранее, в раз. 3.4 диссертант предложил конкретные методы обработки кеков АОВ перед операцией цианирования для повышения извлечения серебра до 90-95 %.

II. Вопросы

1. Согласно данным таблицы 4.3 (стр. 107) показатели опыта № 12 выше, чем в опыте № 22.

Вопрос. Почему в этом случае в качестве оптимальных приняты параметры опыта № 22, а не опыта № 12?

2. В разделе 2 (стр. 50) отмечено, что «информация о гидротермальной обработке мышьяксодержащих минералов растворами сульфата меди ограничена, либо отсутствует». При этом совершенно справедливо подчёркивается, что «изучение поведения мышьяксодержащих минералов в процессе ГТО имеет ключевое значение». Это обусловлено тем, что при гидротермальном обогащении медных концентратов значительная часть мышьяка перейдет в раствор.

Вопрос. Проводились ли исследования по изучению балансового распределения мышьяка по продуктам операций АОВ, АК и ГТО и рассматривались ли методы очистки растворов мышьяка с целью его выделения в форме экологически безопасного соединения. Какие предлагаются меры безопасности?

3. В работе (стр. 115) диссертантом предложен вариант принципиальной схемы для переработки халькопиритного концентрата с применением тандема операций «АОВ-АК-ГТО». В предложенном варианте схемы поток исходного халькопиритного концентрата делится на две части: одна часть поступает в операцию «АОВ-АК», после чего медьсодержащий раствор отделяется от твёрдого и направляется в операцию ГТО для обработки второй части исходного концентрата. В данном варианте формируется два вида твёрдых остатков: ОМК после операции ГТО (целевой продукт технологии) и побочный твёрдый остаток – продукт после операции АК. Концентрат после ГТО поступает в пирометаллургическое производство (автогенная плавка с использованием КВС), а побочный твёрдый продукт направляют непосредственно на извлечение драгоценных металлов. В этой схеме необходимо АОВ проводить при более высокой температуре и проводить дополнительные операции по разложению аргентоярозита для снижения потерь серебра при цианировании кека. Вместе с тем, существует и другой вариант технологической схемы, в котором весь поток исходного халькопиритового концентрата последовательно проходит все три операции «АОВ-АК-ГТО». Такая схема, например, используется на предприятии «Norilsk Nickel Harjavalta» для выщелачивания медно-никелевых фэйнштейнов. Преимуществом этой схемы является получение одного твёрдого остатка – ОМК. Далее осуществляется его переработка по стандартной технологии.

Вопрос. Исходя из каких соображений, диссертант выбрал именно «разветвлённую» схему гидрометаллургического обогащения концентрата и чем состоит её преимущество перед схемой с прямой переработкой исходного концентрата?

4. В главе 5 при расчёте габаритов оборудования для проведения операций АОВ, АК и ГТО определены автоклавы 125 м³. При этом указано, что рабочая вместимость автоклава составляет 100 м³. В случае защиты внутренней части корпуса автоклава от коррозии может быть использована кирпичная футеровка (вариант автоклавов ГМП НМЗ,

Норильск). Но в этом случае рабочая вместимость 125 м³ автоклава составляет только 65 м³.

Вопрос. Каким способом будет защищён корпус автоклава от контакта с пульпой?

Следует отметить, что высказанные замечания не снижают высокой научной и практической значимости выполненной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация Крицкого Алексея Владимировича является завершённой научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне и имеющей несомненную практическую ценность.

В работе получены новые научные данные, позволившие решить актуальную и важную в теоретическом и практическом отношении задачу по созданию основы технологии гидротермального обогащения халькопиритовых концентратов, получаемых из бедных медно-порфировых руд. Переработка обогащённых концентратов в автогенных плавильных агрегатах увеличит производство ценной металлопродукции и повысит технико-экономические показатели.

Результаты работы имеют существенное значение для отраслевой науки и различных предприятий промышленного комплекса РФ: «РМК», ОАО «УГМК», ПАО «ГМК «Норильский никель», АО «Полиметалл», ООО «БГК» и др.

Считаю, что диссертационная работа **Крицкого А.В.** отвечает требованиям п. 9 Положения о присуждении учёных степеней в ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, **Крицкий Алексей Владимирович**, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Металлургия чёрных, цветных и редких металлов.

Заместитель Директора
ООО НПП «КВАЛИТЕТ»
по металлургии и обогащению, к.т.н.

24.02.2021

Нафталя Михаил
Нафтольевич

Подпись Нафталя Михаила Нафтольевича заверяю.
Начальник Отдела кадров ООО «НПП КВАЛИТЕТ»



/Тимакова Г.А./