ОТЗЫВ

официального оппонента кандидата технических наук Удоевой Л.Ю. на диссертационную работу Каримова Кирилла Ахтямовича «Автоклавная переработка мышьяксодержащих промпродуктов медеплавильного производства», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 - Металлургия черных, цветных и редких металлов

Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа Каримова Кирилла Ахтямовича касается проблем комплексной переработки и утилизации техногенных промпродуктов на предприятиях цветной металлургии, в частности тонких пылей, образующихся при плавке медных концентратов и содержащих токсичные компоненты 1 класса опасности. По оценкам специалистов, объем тонких пылей от эксплуатации печей Ванюкова на АО «СУМЗ» составляет 7000 – 10000 т/год. Складирование тонкодисперсных отходов газоочистки, содержащих мышьяк, формирует зону интенсивного загрязнения, увеличивая экологическую нагрузку на прилегающие к предприятию территории. Их возврат в металлургический передел приведет к повышению в оборотных продуктах мышьяка и свинца и, как следствие, к снижению качества продукции. Учитывая состав данных промпродуктов, а именно содержание меди до 10 %, свинца и цинка – до 15 %, их следует рассматривать как техногенное сырье для извлечения этих металлов. Однако присутствие мышьяка (10-18%) не позволяет рентабельно перерабатывать пыли по существующим технологиям и требует особого подхода. Поэтому тема диссертационной работы Каримова К.А., а также поставленная цель исследования - научно обосновать и разработать технологию комплексной переработки мышьяксодержащих промпродуктов АО «СУМЗ», позволяющую извлекать цветные металлы и «дезактивировать» мышьяк в виде химически инертного остатка, представляется весьма актуальной.

Положения, выносимые на защиту

1.Технология двухстадийной переработки штейнов, полученных в результате восстановительной плавки тонких пылей по схеме – автоклавное выщелачивание растворами сульфата меди и последующее автоклавно-окислительное выщелачивание полученного кека.

2. Оптимальные параметры сернокислотного атмосферного выщелачивания пыли с последующим автоклавным выщелачиванием кека.

3. Кинетические закономерности окисления мышьяка(III) в системах $H_3AsO_3 – Fe^{2+} – Cu^{2+}$ и $H_3AsO_3 – Fe^{2+}$.

4.Параметры и показатели селективного гидротермального осаждения арсенатов железа из медно-цинковых сульфатных растворов

5. Оптимальные параметры селективного осаждения меди из цинкового раствора с получением высококачественного медного концентрата

6. Схема гидрометаллургической переработки тонких пылей медеплавильного производства на примере АО «СУМЗ».

Выносимые диссертантом на защиту положения в достаточной степени обоснованы теоретически и подтверждены результатами экспериментов.

Научная новизна представленных результатов

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

1. Показана возможность извлечения мышьяка из арсенидов и сульфидов автоклавным выщелачиванием растворами сульфата меди без введения в систему кислорода.

2.Установлено, что ионы железа (III) в гидротермальных условиях способны окислять мышьяк (III) с образованием промежуточных комплексов $FeH_2AsO_4^{2+}$.

3. Получены обобщающие кинетические уравнения процесса окисления мышьяка (III) в системах $H_3AsO_3 – Fe^{2+} – Cu^{2+}$ и $H_3AsO_3 – Fe^{2+}$.

4. Установлено, что при мольном отношении в растворе As:Fe=0.51-1.4, температуре 180-200°С концентрации H_2SO_4 10-70г/дм^3 в присутствии ионов меди мышьяк с железом осаждается в мольном отношении As:Fe=0.514-0.575 в форме $[Fe(AsO_4)_{1-x}(SO_4)_x](OH)_x \cdot w\ H_2O$.

5. Впервые установлено, что увеличение концентрации цинка в растворе в интервале 65-120 г/дм^3 приводит к увеличению размера зерна осаждаемого гидроксосульфата-арсената железа.

Достоверность и обоснованность результатов и выводов

Достоверность представленных результатов и обоснованность сделанных выводов гарантированы надежностью исходных данных, использованием сертифицированного оборудования и современных средств и методов исследования, аттестованных методик измерений, а также согласованностью данных эксперимента и научных выводов, воспроизводимостью результатов лабораторных и укрупненных испытаний.

Практическая значимость работы

1. Разработана и обоснована технология комплексной переработки штейнов, полученных после восстановительной плавки тонких пылей медеплавильного производства.

2.Определены оптимальные параметры процесса автоклавного выщелачивания штейнов растворами сульфата меди с высоким извлечением мышьяка в раствор.

3. Разработана и обоснована технология комплексной переработки мышьяксодержащих пылей АО «СУМЗ».

4. Разработан способ селективной очистки раствора от мышьяка гидротермальным осаждением арсенатов железа.

Структура и анализ работы

Диссертационная работа Каримова К.А. состоит из введения, шести глав, выводов, заключения, списка литературы из 122 наименований, 3 приложений, включает 31 рисунок, 49 таблиц, изложена на 164 страницах.

Во введении, обоснована актуальность работы, сформулирована цель и задачи исследования, степень разработанности проблемы, отмечена научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описаны методики исследования,

заявлены положения, выносимые на защиту, оценена степень достоверности и результатов работы и личный вклад автора.

В первой главе приведен аналитический обзор существующих способов переработки тонких пылей медеплавильного производства. Рассмотрены способы очистки растворов от мышьяка. Отмечены недостатки пирометаллургических методов решения проблемы переработки мышьяксодержащих промпродуктов и перспективность гидрометаллургических приемов. На основании сделанных выводов сформулирована цель диссертационной работы и определены задачи, направленные на ее достижение.

Во второй главе приведены результаты исследования процесса автоклавной переработки мышьяксодержащих штейнов восстановительной плавки тонких пылей АО «СУМЗ» в руднотермической и шахтной печах, отличающихся содержанием железа. Рассмотрены варианты прямой автоклавно-окислительной обработки и двухстадийного выщелачивания с предварительным бескислородным автоклавным разложением растворами сульфата меди трудновскрываемых компонентов штейна. Показано, что в условиях прямого окислительного сернокислотного автоклавного выщелачивания из штейнов с малым содержанием железа (7%) в раствор переходит до 95% меди, а мышьяк (78%) концентрируется в кеке в виде арсената железа. Выщелачивание по двухстадийной схеме, рекомендованное для штейнов шахтной плавки с высоким содержанием железа (23 %), позволяет извлекать в раствор до 99 % меди.

Таким образом, для выщелачивания штейнов восстановительной плавки условия автоклавного разложения зависят от содержания железа, при высоком содержании которого необходим уже двухстадийный автоклавный процесс, т.е. дополнительная операция.

В третьей главе приведены результаты исследований по переработке тонких пылей медеплавильного производства. Рассмотрено влияние на извлечение в раствор Cu, Zn и As из пылей основных режимных параметров окислительного автоклавного выщелачивания - температуры и начальной концентрации серной кислоты. Показана необходимость предварительного удаления оксидных соединений мышьяка атмосферным сернокислотным выщелачиванием для последующего эффективного разложения сульфидных компонентов в гидротермальных условиях. Оптимизация параметров процессов двухстадийной переработки, заключающейся в атмосферном выщелачивании исходной пыли и автоклавным окислительным выщелачиванием получаемого кека, проведена на основании результатов многофакторного эксперимента по матрице планирования. Получены уравнения регрессии, отражающие первостепенное влияние на извлечение As, Zn и Cu температуры и концентрации кислоты. Схема опробована на 5 различных образцах мышьяксодержащих пылей, результаты переработки которых подтвердили эффективность двустадийного процесса и возможность извлечения в раствор меди на 90-94%, цинка на 93-97% и мышьяка 90-98%.

Четвертая глава посвящена изучению кинетики гидротермального окисления мышьяка (III) в системах H_3AsO_3 - Fe^{2+} - Cu^{2+} - H_2SO_4 и H_3AsO_3 - Fe^{2+} - H_2SO_4 и исследованиям особенностей осаждения арсенатов железа. На основании данных эксперимента определена скорость процесса, рассчитаны энергия активации и порядки реакции по концентрациям участвующих в процессе компонентов этих систем - железа (II), меди (II), мышьяка (III) и кислорода. Результаты расчетов указывают на то, что процесс протекает в кинетической области. Приведены исследования растворимости

осадков после гидротермального осаждения мышьяка в виде гидроксосульфата арсената железа, характеризующие токсичность данного соединения. Автор использовал методику TCLP, принятую в международной практике. Установлено, что осаждение мышьяка при 200°С в течение 2 ч обеспечивает переход его в нетоксичное соединение.

В пятой главе описывается автоклавное разделение меди и цинка с осаждением из растворов медносульфидного концентрата. Показано, что для гидротермального осаждения меди предпочтительно использование халькопиритных концентратах для достижения селективности и высокой степени обезмеживания (до 95-98%) растворов автоклавного выщелачивания пылей, что открывает возможность получение концентрата марки КМ-2 при условии предварительной очистки растворов от мышьяка.

В *шестой главе* представлены технологические схемы переработки штейна от восстановительной плавки тонких пылей АО «СУМЗ» и непосредственно пылей медеплавильного производства, приведены результаты опробования разработанной гидрометаллургической схемы на пылях печи Ванюкова АО «СУМЗ» в укрупненных масштабах на опытном участке ИЦ. В ходе испытаний достигнуто высокое сквозное извлечение цинка и кадмия из пыли в железо-цинковый раствор на 96 и 99 %, соответственно, меди в халькопиритный концентрат - на 95 %, свинца и сурьмы в свинцовый кек - на 98 и 85 %, соответственно. Степень выведения мышьяка из промпродукта в виде железо-арсенатного кека составила 90 %, что согласуется с результатами лабораторных исследований. В итоге выполненных исследований автором подготовлены исходные данные к проектированию предприятия по переработке тонкой пыли АО «СУМЗ» и дана экономическая оценка возможности реализации проекта.

Вопросы и замечания

1. По оформлению и изложению материала диссертации имеется несколько замечаний:
-судя по оглавлению, 5 глава состоит из одного раздела – выводов;
-дифракционный спектр веществ автор называет рентгенограммой, хотя принято называть дифрактограммой по сущности метода, а не по типу излучения;
- на рис.3.1 ошибка в нумерации кривых, на рис.3.8 -3.9 - в название образца;
-текст плохо отформатирован - не выдержаны поля, много страниц с пустыми строками, с лишними пробелами.

2. В исследовании использованы образцы штейна, отличающиеся содержанием железа: в полученном при восстановительной плавке пылей в рудно-термической печи (РТП) 7% Fe, в шахтной плавке (ШП) - 23% Fe. Судя по фазовому составу образца РТП (а приведена только его дифрактограмма), железо связано с серой и мышьяком (FeS и $FeAs_2$), содержание которых одинаково в обоих штейнах. В какой форме в образце ШП находится остальное железо, если его в 3 раза больше? Может быть, в этом причина низкой степени разложения штейна ШП при автоклавном вскрытии?

3. При оценке влияния отношения Ж:Т на процесс автоклавной обработки штейна раствором $CuSO_4$ автор объясняет снижение извлечения As в раствор при увеличении плотности пульпы «низкой растворимостью мышьяка (III) в водных растворах 15 г/дм^3 (*цитата)*». О каком соединении идет речь, ведь растворимость - это свойство вещества, и измеряется она г/100г воды, а не концентрацией?

4. Во всех опытах одним из параметров процесса является мольное отношение H_2SO_4/Cu или сумме элементов (Cu+Pb+Zn и т.д), взаимодействующих с серной кислотой. Очевидно, что это не что иное, как удельный расход кислоты. Кроме того, это отношение некорректно называть мольным. С какой целью введен такой режимный параметр при изучения процессов сернокислотного выщелачивания?

5. Известно, что давление в автоклавах определяет сумма Po_2 и $P_{пара}$, и величина последнего зависит помимо температуры, от концентрации водного раствора и степени заполнения сосуда. Под каким давлением протекает процесс бескислородного выщелачивания штейнов раствором $CuSO_4$ в оптимальных условиях (180°C)? Учитывалась ли разница в давлении при исследовании зависимости автоклавного разложения пылей или штейнов от отношения Ж:Т, ведь при этом должна меняться степень заполнения автоклава?

6. Предложенная схема переработки пылей предполагает осаждение мышьяка в виде смешанной соли $[Fe(AsO_4)_{1-x}(SO_4)_x](OH)_x \cdot wH_2O$, где $0.2<x<0.7$. Судя по диссертации, идентифицировали соединение по данным РФА, но это не дает возможности определить степень замещения арсенат-иона на сульфат-ион, то есть значение x. Согласно литературным данным, это соединение является твердым раствором замещения, и его растворимость, а, следовательно, и токсичность, зависят от отношения Fe/As+S и от величины x. Вероятно, было бы полезно определить точных химический состав осадков, который, скорее всего, меняется в зависимости от условий осаждения.

7. Чем объясняется выбор при планировании экспериментов по автоклавной обработке штейнов сульфатом меди ортогональной матрицы, а при планировании выщелачивания вторичных пылей – ротатабельной?

Указанные вопросы и замечания ни в коей мере не ставят под сомнение научную и практическую значимость представленных в диссертационной работе выводов, основанных на результатах большого объема экспериментальных исследований.

Заключение

Диссертационная работа Каримова Кирилла Ахтямовича «Автоклавная переработка мышьяксодержащих промпродуктов медеплавильного производства» представляет собой научное исследование, выполненное на актуальную тему, результаты которого отвечают критериям научной новизны и имеют практическую значимость в решении проблем комплексной переработки техногенного сырья и улучшения экологической обстановки в Уральском регионе.

Автореферат всецело отражает содержание диссертации, ее основные результаты и выводы, значительная доля которых опубликована в научных изданиях, в том числе рекомендованных ВАК РФ.

Считаю, что представленная к защите диссертация является завершенной научно-квалификационной работой, направленной на решение важной задачи в области переработки и утилизации экологически опасных промпродуктов медеплавильного

производства, отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям и критериям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Правительством Российской Федерации 24 сентября 2013 года за № 842, а ее автор Каримов Кирилл Ахтямович заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02–Металлургия черных, цветных и редких металлов.

Отзыв составила:
официальный оппонент,
кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
лаборатории пирометаллургии
цветных металлов
ФГБУН Институт металлургии
Уральского отделения
Российской академии наук Удоева Людмила Юрьевна

«7» декабря 2016 г.

620016 г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101
ФГБУН «Институт металлургии Уральского
отделения Российской академии наук»
Тел.: (343) 232-90-81 E-mail: lyuud@yandex.ru

Подпись Удоевой Л.Ю. удостоверяю:

Ученый секретарь ФГБУН
«Институт металлургии
Уральского отделения
Российской академии наук»
кандидат химических наук Пономарев В.И.