

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Хазиевой Эльвиры Барыевны «Влияние поверхностно-активных веществ на показатели автоклавного выщелачивания цинковых концентратов», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

Интенсификация процессов выщелачивания, возможность вовлечения низкосортного сырья, снижение эксплуатационных затрат обуславливают перспективность внедрения автоклавных процессов, в частности для извлечения цинка из концентратов. Автором диссертации изучен важный аспект проведения операции выщелачивания – выбор и определение оптимального дозирования поверхностно-активных веществ (ПАВ), применяемых при автоклавном выщелачивании, что определяет актуальность представленной работы.

**Целью** работы является разработка научного подхода оценки свойств ПАВ и их влияния на показатели автоклавного выщелачивания сульфидных цинковых концентратов.

Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения. Во **введении** обоснована актуальность представленной темы исследования.

**В первой главе** диссертации представлен критический обзор современных методов снижения влияния расплавленной серы на показатели автоклавного выщелачивания с использованием ПАВ. Показано, что основными используемыми реагентами являются лигносульфонаты, введение которых снижает степень блокирования минералов серой. Однако нерешенными остаются задачи корректного дозирования ПАВ, что приводит к образованию гранул серы, осложняющие последующие переделы сгущения, фильтрации, цементационной очистки растворов.

**Вторая глава** посвящена изучению сорбционного поглощения лигносульфонатов на поверхности цинкового концентрата, сфалерита и серы. На основании построения и обработки изотерм сорбционного равновесия автором показано, что при поглощении лигносульфоната на концентрате образуется монослойное покрытие при комнатных температурах, с изменением

на полислоное при 393 К, что подтверждается применимостью моделей Ленгмюра и Фрейндлиха соответственно. Изучена кинетика поглощения лигносульфоната на цинковом концентрате и сере. Выдвинуто предположение, что процесс главным образом определяется электростатическим взаимодействием лигносульфоната с поверхностью минералов, либо серы. Также показано, что катионы меди и цинка усиливают сорбцию лигносульфонатов на поверхности концентрата и серы, что будет оказывать эффект при последующем выщелачивании.

**В третьей главе** приведены результаты исследований по смачиваемости минералов (высокоочищенный сульфид цинка, халькопирит, галенит) расплавленной серой. Снижение смачиваемости является целью ввода ПАВ на операции выщелачивания. Автором предложена и сконструирована оригинальная установка для определения краевого угла смачивания. Исходные минералы подвергали обработке в растворах кислот и солей и различных ПАВ, и определяли избирательность смачивания в зависимости от гидрофильно-олеофильных соотношений (ГОС) ПАВ. Из полученных данных следует, что реагенты с  $ГОС \leq 1$  при малых концентрациях снижают избирательность смачиваемости цинка с ее ростом при более высоких концентрациях. ПАВ с  $ГОС \geq 1$  додецилбензосульфат (ДДБСН) натрия повышает избирательность смачивания сульфида цинка кислым раствором. Кроме того, изучено влияние ионов железа на гидрофобные-гидрофильные свойства минералов. Установлено, что в области концентраций 16-33 ммоль/дм<sup>3</sup> усиливаются гидрофобные свойства сульфидных минералов цинка и свинца, тогда как повышение до 66 ммоль/дм<sup>3</sup> приводит к гидрофилизации минералов. Данный факт необходимо учитывать во избежание образования крупных агрегатов серы, приводящих к останову оборудования и возникновению аварийных ситуаций.

**Четвертая глава** как раз направлена на изучение поведения золя серы в присутствии лигносульфонатов и ДДБСН и снижение его агрегативной устойчивости. Повышение концентрации лигносульфоната увеличивает

константу скорости роста частиц серы, что может привести к образованию устойчивых коагулятов. С другой стороны, добавка ДДБСН вызвала линейное увеличение индукционного периода золь серы и снижение константы скорости роста частиц, что может положительно сказаться на диспергировании серы, и обуславливает актуальность использования указанного ПАВ. Автором рассчитаны величины потенциального барьера, которые свидетельствуют о положительном влиянии ПАВ на повышение агрегативной устойчивости золь серы. При этом выявлено, что в присутствии катионов, обладающих ярко выраженным коагулирующим действием (ионы  $Fe^{3+}$ ), величина потенциального барьера не опускается ниже изоэлектрической точки ( $\Delta U=0$ ) при добавке ДДБСН, что не наблюдалось для лигносульфоната, и свидетельствует о недостаточности применения только данного ПАВ.

Результаты исследований влияния ПАВ на показатели автоклавного выщелачивания и предварительного измельчения концентрата изложены в **пятой главе**. Для испытаний была использована проба учалинского концентрата. В процессе работы оценивали выход гранул и извлечение ценных компонентов из концентрата в зависимости от расхода и соотношения ПАВ. Добавка катионных и анионных ПАВ способствуют разукрупнению концентрата при его предварительном измельчении, тогда как ввод лигносульфонатов не оказывает эффекта, что свидетельствует о целесообразности его ввода только на стадии перед выщелачиванием. При выщелачивании извлечение цинка увеличивается с 45 до 88 % без и при дозировании лигносульфоната (4 кг/т). При этом при малых расходах лигносульфоната происходит образование серо-сульфидных гранул, что негативно сказывается на процессе. Наибольшее извлечение цинка ~95 % получено при совместном использовании лигносульфоната и ДДБСН при следующих соотношениях композиций: 2 кг/т ЛС + 6 кг/т ДДБСН; 4 кг/т ЛС + 1 кг/т ДДБСН; 2 кг/т ЛС + 2 кг/т ДДБСН.

**Шестая глава** посвящена изучению влияния оставшихся в растворе после выщелачивания ПАВ на цементационную очистку растворов и методам

их сорбционного удаления. Увеличение концентрации лигносульфонатов способствует подавлению цементации меди, что обусловлено блокированием поверхности цинка. Особенно данный эффект проявляется при комнатной температуре. Для очистки от остатков лигносульфонатов автором предложено использовать алюмосиликатный сорбент – монтмориллонит, модифицированный дидецилдиметиламмоний хлоридом (ДДАХ). Установлено, что при концентрации сорбента более 400 мг/дм<sup>3</sup> степень извлечения лигносульфоната составляет 80-85 %. Добавка монтмориллонита позволяет повысить извлечение меди при цементации на 5-10% и скорость процесса с 1,32 до 1,64 моль/(с·см<sup>2</sup>), что свидетельствует о перспективности его применения в технологии.

В **заключении** обобщены основные достигнутые научно-технические результаты диссертационной работы.

Работа обладает **научной новизной** в части изучения сорбционного поведения лигносульфонатов на поверхности цинковых минералов и серы. Автором предложена оригинальная методика оценки избирательности смачиваемости поверхности сульфидных минералов расплавленной серой. Впервые показан синергетический эффект от использования ЛС и ДДБСН при выщелачивании цинковых концентратов. Предложено использование модифицированного монтмориллонита для извлечения ПАВ после выщелачивания.

Полученные научные результаты работы определяют ее **практическую значимость**. В частности предложены оптимальные дозировки ПАВ: лигносульфоната и ДДБСН для повышения извлечения цинка при выщелачивании, предложены пути интенсификации процесса цементации меди после выщелачивания путем сорбции ПАВ на монтмориллоните, что приводит к повышению скорости процесса на 20% и извлечения меди на 10 %.

Работа выполнена на современном научно-техническом уровне, с использованием современных методик исследования и аналитического

сопровождения, что подтверждает ценность и достоверность полученных результатов.

Несмотря на высокую общую оценки работы, в ней выявлен ряд недостатков и противоречий, что позволяет сформулировать следующие вопросы и замечания:

1. Не определены энергии активации при сорбции лигносульфонатов на поверхности серы. При этом сделан вывод о вкладе только электростатических сил, что, однако, может также сопровождаться физической сорбцией и образованием химических связей;

2. Для неприменимых моделей сорбции (стр.42, табл.2.1) с коэффициентом детерминации 0 не следует определять значения параметров константы и предельной емкости материала;

3. Чем можно объяснить, что сформулированный вывод для ПАВ с ГОС  $\geq 1$  об увеличении избирательности смачиваемости сульфида цинка раствором не подтверждается для  $\alpha$ -олефинсульфоната (ГОС=1,51)?

4. Испытанный при выщелачивании цинковый концентрат не является низкосортным, целесообразно было выбрать более высокожелезистый продукт, что, вероятно, повлияло бы на показатели выщелачивания и степень агрегирования серы;

5. Чем обусловлен выбор монтмориллонита для извлечения лигносульфонатов, тогда как в главе 1 (стр.18, табл.1.1) обменная емкость для данного материала минимальна?

6. Кроме того не ясно, в связи с чем получены низкие показатели сорбируемости меди и цинка из раствора, поскольку даже некодифицированный сорбент обладает достаточно высокой обменной емкостью по цветным металлам (100-200 мг/г)?

7. Экономический расчет выполнен поверхностно, и не соответствует полученным в результате исследований данным. Так, для опыта с расходом ЛС 4 кг/т (стр. 82, табл.5.1) остаточная концентрация двухвалентного железа

составляет  $0,015 \text{ моль/дм}^3 = 0,84 \text{ г/дм}^3$ , что менее заявляемого автором снижения концентрации на  $1 \text{ г/дм}^3$ .

8. Не представлено сравнение технико-экономических показателей традиционной технологии производства цинка «обжиг-выщелачивание» и предлагаемой технологии.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки выполненной работы.

По совокупности полученных результатов, учитывая несомненную научную новизну и практическую значимость представленной работы, апробацию результатов на международных конференциях и наличие публикаций в рецензируемых журналах, диссертационная работа соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым в п. 9 «Положения о присуждении ученой степени» от 24 сентября 2013 г. № 842 к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук. Автор диссертации «Влияние поверхностно-активных веществ на показатели автоклавного выщелачивания цинковых концентратов» Хазиева Эльвира Барыевна заслуживает присуждения степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

Официальный оппонент  
кандидат технических наук,  
главный гидрометаллург  
технического отдела  
АО «Уралэлектромедь»

11 апреля 2017 года

Тимофеев Константин Леонидович

624091, г. Верхняя Пышма,  
Свердловской обл., пр. Успенский, 1,  
Тел. +7(34368) 4-71-87,  
E-mail: [k.timofeev@elem.ru](mailto:k.timofeev@elem.ru)

*Подпись Тимофеева К.Л. заверяю*



КА ОК  
С.  
*em*