

ОТЗЫВ

официального оппонента Стрижко Леонида Семеновича
о диссертационной работе Мастюгина Сергея Аркадьевича
«Научное обоснование и разработка технологии комплексной переработки
медеэлектролитных шламов», представленной на соискание ученой степени
доктора технических наук по специальности 05.16.02 –
Металлургия черных, цветных и редких металлов

1. Актуальность работы

В современных условиях при резком сокращении легкодоступных и качественных запасов минерального сырья для цветной металлургии, истощении минеральных резервных запасов в целом остро стоит проблема совершенствования существующих и создание новых технологий переработки с извлечением, как целевых металлов, так и сопутствующих ценных примесных металлов. Это относится как к минеральному сырью, так и к отходам основного производства. Приоритетным направлением в цветной металлургии является разработка современных технологических приемов, позволяющих создавать комплексные, энергосберегающие и экологически безопасные технологии, обеспечивающие высокие экономические показатели. Для медной отрасли Уральского региона это как никогда своевременно и актуально в связи с выработкой кондиционных медных руд.

Образующиеся при электрорафинировании анодной меди шламы представляют собой ценное сырье для получения благородных металлов, селена и теллура, выход их составляет не более 1,5-2 % от массы анодов, но стоимость содержащихся в них драгоценных элементов нередко сопоставима со стоимостью катодных осадков меди. Обеднение медьсодержащего сырья по благородным металлам и сопутствующим им халькогенам при одновременном увеличении элементов-примесей отражается на свойствах шламов электролитического рафинирования меди, эффективность переработки которых находится в прямой зависимости от их химического и фазового состава.

Классической технологией переработки медеелектролитных шламов остается схема, включающая: обезмеживание, окислительный обжиг и плавку. Данная технология хорошо отработана и обеспечивает получение сплава серебряно-золотого сплава, селена и теллура. Наиболее узким и сложным переделом в этой схеме остается плавка обезмеженного шлама, которая сопровождается потерями сопутствующих ценных элементов с выбросами пылегазовой фазы и образованием твердых отходов. Осуществление плавки шламов требует значительных затрат на организацию глубокой очистки отходящих газов с целью минимизации негативного воздействия на окружающую среду оксидов селена, теллура, мышьяка, сурьмы, возгонов свинца, а также затрат на доизвлечение драгоценных и редких металлов из пылей и шлаков.

Исходя из вышеизложенного, создание научных основ, разработка и реализация эффективных ресурсосберегающих технологий комплексной переработки техногенного поликомпонентного сырья – медеелектролитных шламов, является актуальной научно-технической задачей.

2. Структура диссертации

Диссертация изложена на 322 страницах машинописного текста, включая 100 рисунков и 82 таблицы, состоит из введения, 6 глав, заключения, 12 приложений, списка литературы, содержащего 197 литературных источников отечественных и зарубежных авторов.

3. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Анализ современных представлений о физико-химических свойствах и макромеханизме образования медеелектролитных шламов, выявление недостатков существующих способов их переработки позволили диссертанту сделать вывод о необходимости научного обоснования и разработки эффективной технологии комплексной переработки шламов на основе гидromеталлургических способов с целью увеличения извлечения

драгоценных металлов и халькогенов, а также попутного извлечения цветных металлов. Для достижения поставленной цели были сформулированы задачи исследования, для решения которых использовались современные методики исследования и аттестованные методики физико-химического анализа (стр.61-62).

Полученными результатами исследования научно обоснована и экспериментально подтверждена совокупность научных положений, обеспечивающих решение актуальной в области медерафинировочного производства проблемы – создание ресурсосберегающих технологий переработки многокомпонентных техногенных продуктов, способствующих повышению комплексности использования сырья и снижению негативного воздействия на окружающую среду за счет сочетания приемов концентрирования элементов и последующего их селективного разделения.

Выявлены особенности фазового состава медеелектролитных шламов и закономерности его трансформации в процессе его гидromеталлургической переработки. Впервые в медеелектролитных шламах с высоким содержанием сурьмы и свинца обнаружено присутствие частиц золото-серебряного сплава, а также присутствие на поверхности сфероидальных комплексов халькогенидов меди-серебра частиц оксидов сурьмы и свинца, размер которых не превышает 0,1–0,5 мкм (стр. 70-73).

Сделан ряд соответствующих выводов и рекомендаций по применению выявленных особенностей фазового состава медеелектролитных шламов с высоким содержанием сурьмы и свинца и закономерностей его изменения в процессе автоклавного выщелачивания шламов в сравнении с сульфатизирующей разваркой шламов. Выявлено, что при автоклавном выщелачивании шлама на дезинтеграцию конгломератов фаз благородных металлов и примесных элементов особое влияние оказывает сочетание химических и гидродинамических факторов.

Диссертантом установлены оптимальные параметры выщелачивания шламов в автоклавах, обеспечивающие эффективное разделение халькогенидной и оксидной составляющих шлама и максимальное извлечение теллура в раствор. Рассчитаны соответствующие уравнения регрессии, математически отражающие влияние продолжительности выщелачивания шлама и скорости абсорбции кислорода на качество продуктов, полученных при флотации кека автоклавного окислительного выщелачивания.

Установлено, что при автоклавном окислительном выщелачивании шлама снижение степени насыщенности пульпы кислородом приводит к незначительному повышению извлечения в раствор теллура (от 40–50% до 60–65%), что позволило подвергнуть сомнению ранее выдвинутую гипотезу о том, что переход теллура в раствор определяется глубиной разложения селенотеллурида меди-серебра. Автором установлено, что причиной снижения извлечения теллура в раствор с ростом скорости абсорбции кислорода при выщелачивании медьэлектролитных шламов с высоким содержанием сурьмы является более вероятное образование труднорастворимых смешанных оксидов сурьмы-теллура (VI), впервые определен химический состав этих соединений. Результаты рентгенофазового и электронно-микроскопического исследований продуктов флотации подтверждено, что при флотации кека теллур в составе сложных оксидов с сурьмой, мышьяком и свинцом переходит в камерный продукт.

Показано, что ультратонкое измельчение шламов (до 3,6 мкм) перед автоклавным окислительным выщелачиванием приводит к снижению упорности исходных селенотеллуридов, что проявляется переходом до 19,3 % селена в растворы, однако извлечение теллура при этом не меняется, что также подтверждает соосаждение теллура с сурьмой. Применение ультратонкого измельчения для обработки флотоконцентрата III перерешетки, содержащего низкое содержание кислородсодержащих фаз, дает лучшие

результаты: флотация концентратов, измельченных в бисерной мельнице, обеспечивает получение качественного продукта, содержащего до 0,5 % свинца и сурьмы.

Оптимизация условий медеэлектролитных шламов автоклавного процесса (химическое и гидродинамическое воздействие) и сочетание его с методами флотации позволили разделить оксидную и халькогенидную фазы шлама и получить флотоконцентрат, обогащенный в 4,5-5 раз по благородным металлам и селену, а также богатый свинцово-сурьмяный концентрат (хвосты флотации). При использовании методов гидрохлорирования разработана технологическая схема переработки флотоконцентрата, позволяющая получать богатые по драгоценным металлам продукты для аффинажа золота и серебра, а также технический селен для последующего рафинирования дистилляцией.

Особый интерес представляет собой способ гидрохлорирования, широко используемый для извлечения благородных металлов из природного сырья и сплавов и совершенно неизученный для продуктов, содержащих устойчивые халькогениды, с целью селективного их выделения в готовый продукт.

Значительный интерес представляют результаты научных исследований, направленных на изучение свойств полученных флотоконцентратов, обогащенных драгоценными металлами, и разработку способов их переработки, при этом автор ставил задачу получения продуктов, пригодных для «встраивания» в существующие на предприятиях схемы аффинажа золота серебра, рафинирования селена. Установлено, что: пирометаллургическая переработка флотоконцентрата не имеет преимуществ по сравнению с существующим вариантом плавки обезмеженного шлама, а обеднение шлаков методом электрокапиллярного движения (ЭКД) возможно, но затратно и малоэффективно для промышленной реализации, что в очередной раз подтвердило правильность гидromеталлургического

направления в переработке шламов. Установлено, что гидрохлорирование и автоклавное щелочное выщелачивание концентрата флотации позволяют разделить компоненты и получить продукты, пригодные для аффинирования, извлечь селен в виде технического продукта. Детально проработано двухстадийное окислительное выщелачивание концентрата хлоратом калия, позволяющее извлечь на первой стадии более 80% селена в раствор, не затронув драгоценные металлы, а затем из раствора второй стадии выщелачивания последовательно выделить два концентрата: ($> 95\% \text{ Au}$) и платино-палладиевый ($\sim 10\% \Sigma \text{ Pd, Pt}$). Представляет интерес установленная взаимосвязь продолжительности выщелачивания золота от глубины окисления флотоконцентрата на первой стадии. Обоснована технологическая возможность и перспективность использования гидрохимического восстановления серебра из состава флотоконцентрата до элементного состояния.

На основании изучения особенностей строения медеелектролитного шлама ОАО «Уралэлектромедь», обоснования приемов разделения фазовых составляющих шлама и условий разложения упорных халькогенидов меди и серебра с выделением обогащенного драгоценными металлами концентрата и халькоген-содержащих растворов была разработана технологическая схема переработки шламов, основу которой составляют гидрометаллургические операции. Научные положения, выводы и рекомендации соответствуют названию, целям и задачам диссертации. Достоверность полученных результатов подтверждается проведенными испытаниями разработанной гидрометаллургической технологии комплексной переработки шламов, внедрением части рекомендаций в существующее медеелектролитное производство и выполнением проектирования предложенной автором технологии на ОАО «Уралэлектромедь».

4. Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Для решения поставленных задач автором использовано современное научное оборудование: исследование микроструктуры проводили методом просвечивающей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе Tescan 5130MM с системой микроанализа SPIRIT (ED-спектрометр); растровый электронный микроскоп JSM 6490 с приставками для энергодисперсионного и волнового микроанализа Oxford Inka и дифракции обратно рассеянных электронов EBSD HKL; дифрактометре XRD 7000C (Shimadzu), контроль химического состава осуществляли атомно-эмиссионным спектральным анализом ("SPECTROFLAME, Hitachi "Z-8000"). В работе использовались оригинальные устройства, например, рентгенотелевизионная система наблюдения электрокапиллярного движения капель металла в шлаковом расплаве. Разработаны и освоены уникальные лабораторные и укрупненные установки для изучения пиро- и гидрометаллургических процессов, флотационного обогащения и дезинтеграции продуктов переработки медеелектролитных шламов. Полученные экспериментальные результаты обрабатывались с использованием стандартного пакета прикладных программ Microsoft Excel и пакета программ Statistika 6,0. Достоверность полученных результатов подтверждена применением математического и компьютерного моделирования процессов, происходящих с фазовыми составляющими медеелектролитных шламов при химических и гидродинамических воздействиях на них, а также большим количеством лабораторных и промышленных экспериментов.

Выявлены особенности фазового состава медеелектролитных шламов и закономерности его трансформации в процессе его гидрометаллургической переработки. Впервые в медеелектролитных шламах с высоким содержанием сурьмы и свинца обнаружено присутствие частиц золото-серебряного сплава, а также присутствие на поверхности сфероидальных комплексов халькогенидов

меди-серебра частиц оксидов сурьмы и свинца, размер которых не превышает 0,1–0,5 мкм.

Выполнено сравнительное исследование влияния условий автоклавного выщелачивания шлама, сульфатизирующей разварки и др. на процесс разделения фазовых составляющих шламов флотацией. Установлены оптимальные параметры автоклавного выщелачивания, обеспечивающие эффективное разделение фаз при последующей флотации кека и максимальное извлечение меди и теллура в раствор.

На основе научно обоснованных приемов переработки медеелектролитных шламов, включающих индивидуализацию фаз драгоценных металлов и примесных элементов, разделение оксидных и халькогенидных фаз с получением концентрата драгоценных металлов и содержащего цветные металлы продукта, разложение устойчивых халькогенидов с металлизацией благородных металлов и переводом халькогенов в раствор предложена технология комплексной переработки медеелектролитных шламов. Разработанная технология, состоящая из гидрометаллургических операций: автоклавное окислительное выщелачивание – разделение фазовых составляющих флотацией – разложение флотоконцентрата – аффинаж серебра и золота обеспечивает снижение количества отходов, увеличение извлечения ценных компонентов, попутное получение богатого свинцово-сурьмяного продукта и является ресурсо- и энергосберегающей.

Результаты работы по разработке и последующему совершенствованию аффинажа драгоценных металлов внедрены на ОАО «Уралэлектромедь» с экономическим эффектом от внедрения предложенных технологий более 23 млн. руб./год.

На основании результатов укрупненных испытаний предлагаемой к внедрению технологии разработан и утвержден технологический регламент для проектирования технологии комплексной переработки шламов по схеме

автоклавное окислительное выщелачивание – флотация, выполнена часть проектно-сметной документации, включая технологию, строительную часть, автоматизацию, сметы.

Ожидаемый эколого-экономический эффект от внедрения технологии комплексной переработки медеелектролитных шламов составляет 129,2 млн. руб. со сроком окупаемости вложенных средств в течение 7,7 лет.

Текст диссертации обоснованно дополнен актами опытно-промышленных испытаний, экономическими расчетами.

5. Замечания по работе

1. Вызывает сомнение отсутствие в медеелектролитных шламах фазы хлорида серебра, содержание которого в шламах обычно составляет 1-2 % (см. таблицы 2.4, 2.8).

2. Почему для обеднения шлаков плавки флотоконцентрата был выбран для исследований необычный способ – электрокапиллярное движение (ЭКД) капель металла?

3. Насколько увеличится вывод свинца и сурьмы из оборотных продуктов медеелектролитного производства по сравнению с существующим положением на ОАО «Уралэлектромедь»?

4. В таблицах 3.9 и 3.10 приведены данные по составу продуктов при переработке шламов по предлагаемой технологии и параметры извлечения элементов. Из таблиц следует, что 2,08% серебра и 2,88 % золота переходят в хвосты флотации. Какие у автора имеются предложения по доизвлечению драгоценных металлов из хвостов флотации?

5. Раздел 6.2 (стр. 247). Написан неудачно. В начале приведены исследования, а потом изучена структура остатка. Чаше делается наоборот.

6. Некоторые рисунки требуют математической обработки:

Рис. 2.13, стр. 99

Рис. 4.25, стр. 199

Рис. 4.26, стр. 204 и др.

7. При оценке степени выщелачивания флотоконцентрата хорошо бы оценить термодинамику процесса (уравнение 4.5-4.9).

8. Из результатов не ясно сколько времени длится процесс измельчения в планетарной мельнице. Если 30 мин (рис. 3.5), то это очень много.

9. Применение в диссертации частных сокращений, например, СФ, АОВ, ВЗ, ОВ и др. затрудняет восприятие материала.

6. Заключение о соответствии критериям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней»

Указанные замечания не снижают теоретическую и практическую значимость и ценность диссертации Мастюгина С.А., выполненной на актуальную тему. Представленная диссертация является законченной научно – квалификационной работой, содержащей решение важной технологической проблемы в цветной металлургии за счет создания и реализации эффективных ресурсосберегающих технологий переработки медеелектролитных шламов, исключающих образование и накопление значительных количеств отходов производства. Диссертация соответствует критериям, установленным п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842.

Эффективность комплексных технологических решений подтверждена опытно – промышленными испытаниями и внедрением результатов исследования на ряде предприятий. Внедрение разработанной технологии позволяет снизить негативное воздействие производства драгоценных металлов и халькогенов на окружающую среду, а также повысить комплексность использования медьсодержащего сырья. Техническая новизна работы подтверждена 15 патентами РФ и свидетельствами РФ. Результаты работы могут успешно использоваться на медерафинировочных производствах.

Диссертация и автореферат находятся в полном соответствии и по содержанию соответствуют специальности 05.16.02 –Металлургия черных, цветных и редких металлов.

Опубликованные работы, в том числе в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, монографии, патенты и автореферат достаточно полно отражают содержание работы.

В целом представленная диссертация удовлетворяет требованиям ВАК Министерства образования и науки РФ, а ее автор, Мاستюгин Сергей Аркадьевич, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора технических наук по специальности 05.16.02 –Металлургия черных, цветных и редких металлов.

Официальный оппонент
профессор,
доктор технических наук
профессор кафедры
цветных металлов и золота



Стрижко Леонид
Семенович

20.11.2014.

Адрес организации: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 4, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"»,

Подпись проф. д.т.н. Л. С. Стрижко заверяю

ПОДПИСЬ _____ ЗАВЕРЯЮ _____
И.М. ИСАЕВ

