



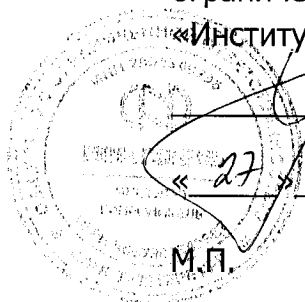
НОРНИКЕЛЬ

ИНСТИТУТ
ГИПРОНИКЕЛЬ

УТВЕРЖДАЮ

Директор Департамента научно-технического развития, Общества с ограниченной ответственностью «Институт Гипроникель», к.т.н.

А.В. Трофимов



« 27 » 06 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ ООО «ИНСТИТУТ ГИПРОНИКЕЛЬ»

На диссертационную работу Васильева Романа Евгеньевича на тему: «Фазовые взаимодействия в химически реагирующих системах при гидрометаллургической переработке высокомышьяковистых медных концентратов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.2 Metallurgy of black, colored and rare metals.

Актуальность темы диссертации

В последние годы становится все более актуальной проблема переработки медного серебросодержащего сульфидного сырья. Сокращение запасов с высоким содержанием ценных компонентов и требующих наименее энергозатратные методы первоначального вскрытия приводит к вовлечению в переработку сырья с низким содержанием ценных компонентов и высоким содержанием вредных примесей, к которым, например, можно отнести мышьяк.

Существует два основных направления переработки подобного сырья: гидрометаллургический и пирометаллургический. В каждом из этих процессов наряду с ценными компонентами в том или ином виде извлекается мышьяк. Методы, используемые для переработки таких материалов, должны обеспечивать перевод вредных и нежелательных примесей в наиболее прочные и нетоксичные соединения. Это позволит снизить негативное влияние на окружающую среду, а также избежать штрафов, которые повышаются с каждым годом в связи с ужесточением экологических требований к составу перерабатываемого сырья.

В процессе автоклавного выщелачивания происходит окисление сульфидной части сырья при высоких давлениях и температурах. Существенными преимуществами метода являются универсальность и применимость к большому спектру перерабатываемого сырья, высокая скорость и степень окисления сульфидов, сопровождаемых переводом мышьяка и серы в малорастворимые и устойчивые соединения, в отличие от пирометаллургических процессов.

ОТЗЫВ

ВХ. № 9-325 от 01.07.25
АУ УС

В процессе автоклавного выщелачивания серебро-медного сырья, содержащего также железо, возможно образование соединений, препятствующих дальнейшему извлечению серебра – аргентоярозитов. Данные соединения обладают устойчивостью к обработке на стадии цианидного выщелачивания, из-за чего возможны потери серебра в виде аргентоярозита. Возникает необходимость в создании специализированного технологического метода, реализация которого обеспечит существенное снижение концентрации серебра в твердой фазе ярозита на этапе автоклавного выщелачивания перерабатываемого сырья.

Диссертационная работа Васильева Романа Евгеньевича посвящена совершенствованию методов предотвращения потерь серебра в виде аргентоярозита при автоклавной переработке серебро-медного сырья за счет применения внесения сульфата калия в реакционную смесь. С учетом успешного применения в России автоклавных технологий производства актуальность темы диссертационной работы не вызывает сомнений.

Научная новизна диссертации

Научная новизна работы заключается в определении влияния сульфата калия в процессе автоклавного окислительного выщелачивания серебро-медного концентрата на осаждение серебра в виде аргентоярозита. Экспериментально определены термодинамические и кинетические параметры процесса образования калиево-серебряных ярозитов. Согласно полученным результатам, калий имеет более высокую термодинамическую способность по сравнению с серебром образовывать малорастворимые двойные соли основного сульфата железа. Результаты, полученные с использованием модельных систем, хорошо согласуются с результатами испытаний выщелачивания сульфидно-медного концентрата в присутствии сульфата калия. Автором установлено влияние температуры на процесс синтеза ярозитов, содержащих калий и серебро. Повышение температуры синтеза калиевых серебросодержащих ярозитов способствует увеличению количества образующейся твердой фазы аргентоярозита.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность полученных в ходе диссертационного исследования результатов обеспечена значительным объемом экспериментальных данных, обработанных с применением как классических аналитических методов, так и современных инструментальных методик.

В работе широко использованы физико-химические методы исследования твердых фаз. Диссертационная работа характеризуется четким, логически выверенным изложением материала. Несмотря на наличие отдельных опечаток в тексте, общий уровень грамотности и структурированности работы остается высоким.

Автореферат диссертации, а также опубликованный научный материал, включающий статьи в рецензируемых изданиях, материалы и тезисы докладов на международных конференциях, в полной мере отражают содержание

диссертационной работы и подчеркивают ее научную значимость и актуальность в исследуемой области.

Содержание диссертационной работы Васильева Р.Е. соответствует научной специальности 2.6.2. Metallургия чёрных, цветных и редких металлов на соискание ученой степени кандидата технических наук.

Научные результаты, их ценность

В ходе проведенного Васильевым Р.Е. исследования было установлено существенное влияние добавки сульфата калия на процесс автоклавного окислительного выщелачивания серебро-медных концентратов, проявляющееся в повышении эффективности извлечения серебра на последующей стадии цианидного выщелачивания. Проведенные термодинамические и кинетические исследования позволили получить количественные характеристики, подтверждающие предпочтительность формирования двойных солей железа и калия по сравнению с двойными солями железа и серебра. Данный факт имеет принципиальное значение для оптимизации технологического процесса и повышения эффективности извлечения благородных металлов. Экспериментальная апробация результатов на реальном сырье продемонстрировала следующую закономерность: с увеличением концентрации сульфата калия в процессе автоклавного выщелачивания наблюдается значительное снижение количества серебра, инкапсулированного в фазе ярозита. Полученные результаты исследования открывают перспективы для совершенствования существующих технологий переработки серебро-медных концентратов.

Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 4 печатных работах, в том числе в 2 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 2 статьях - в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации

Ключевым результатом проведенного исследования является научное обоснование, развитие и совершенствование технологического метода повышения эффективности извлечения серебра из медного сульфидного сырья посредством автоклавного окислительного выщелачивания с добавкой соли калия. Экспериментальные исследования показали повышение показателя извлечения серебра на стадии цианидного выщелачивания вплоть до 60% за счет снижения образования соединений, инкапсулирующих серебро, - аргентоярозитов, на стадии автоклавного окисления.

По результатам диссертационного исследования разработана и внедрена методика автоклавного выщелачивания с добавкой солей калия в АО «Полиметалл Инжиниринг». Приведен анализ промышленной реализации технологического

процесса автоклавной переработки сульфидного серебро-медного сырья с добавкой сульфата калия.

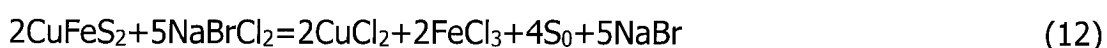
Рекомендации по использованию результатов работы

Полученные в ходе диссертационного исследования результаты обладают научной и практической ценностью для широкого круга организаций, включая научно-исследовательские учреждения, производственные предприятия и образовательные организации высшего образования. Рекомендуется ознакомить с материалами исследования следующие компании и организации: Уральский федеральный университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Иркутский национальный исследовательский технический университет, Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Технический университет УГМК, ПАО «Полюс», Институт «Иргиредмет».

Замечания по содержанию литературного обзора:

1) Не корректное трактование Intec copper process (стр.22-23). Приведенные в тесте реакции, которые должны демонстрировать возможности метода не описывают его. Суть Intec copper process в том, что исходный раствор содержит NaCl (250 г/л), 30 г/л NaBr, 30 г/л CaCl₂; электролит после осаждения Cu содержит растворенные окислители, обозначенные как BrCl₂⁻ (названные Halex™) который подается противотоком без сепарации на 3 стадии выщелачивания.

Приведенные в диссертации реакции не описывают суть процесса:



Основная идея Intec copper process выводить серу в виде элементной, а Fe в форме гетита.

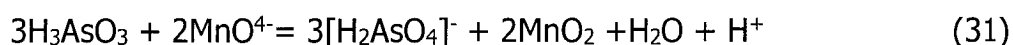
2) Стр. 26 - окисление халькопирита с использованием дихромата калия и хлората калия (уравнения 16-17) – препаративные методы, не имеющие перспективы практического применения, в силу их дороговизны; рассмотрение их в литературном обзоре не целесообразно.

3) Рассматривая озон в качестве перспективного окислителя автор обращает внимание на частный случай, рассмотренный в [45] и не затрагивает синергетический эффект железа и озона при выщелачивании халькопиритов, изложенный в [88].

4) В 1.1.2 Гидрометаллургические методы переработки идет перечисление существующих методов без четкой структурированности и обозначения наиболее перспективных технологий.

5) Стр. 32, 33 – Рассматривать дорогостоящий окислитель (феррат-ион) и озон водоочистке, где концентрации As-40-200 мкг/дм³, как и перманганат –иона и гипохлорита, как эффективных окислительных агентов для водоочистки при окислении трехвалентного мышьяка (стр.34, 35) - лишняя информация в литобзоре; на эти темы очень много литературы и выбраны не самые удачные их варианты.

6) Стр.34. «Стоит отметить, что окисление As (III) приводит к восстановлению MnO₂ и, следовательно, образованию As (V) и Mn (II) при низком уровне pH, (уравнение 31) утверждение и уравнение не соответствуют друг другу



Замечания по содержанию главы 3

7) В таблице 5 – «Минералогический состав концентратов МК–1 и МК–2» – выбрана неудачно последовательность представления минералов – основные минералы, которые характеризуют концентраты, приходится смотреть по всей большой таблице; концентрат МК-1 сильно окислен - содержание бонаттита - CuSO₄•3(H₂O)-5,74% и халькантита -CuSO₄•5(H₂O)-27,64%.

8) Авто пишет (Стр. 69): «В данных опытах сохраняются высокие показатели извлечения золота, серебра и меди, а также перевода сульфидной серы в водный раствор в сульфатную форму». В раствор извлечение золота и серебра <0,01% по данным таблицы 7. Извлечение серы в раствор вообще не приведено в таблицах. Термин водный раствор применительно к растворам автоклавного выщелачивания вообще не уместен, так как не показан pH и содержание H₂SO₄ в конечных растворах.

«Исходя из проведенного литературного анализа, можно сделать вывод о том, что соединения железа и мышьяка, содержащиеся в растворе, могут быть нейтрализованы путем добавления карбоната кальция в раствор.» Не из литературного анализа, а из составов растворов и конечных результатах нейтрализации должен делаться вывод о возможности нейтрализации.

9) В таблице 9 – «Минералогический состав кеков автоклавирования концентрата МК-1» (составлено автором) (Стр.70); в таблице 10 – «Минералогический состав кеков автоклавирования концентрата МК-1» (Стр.71) (составлено автором);

В таблицах представлен весь перечень минералов, минералы, определяющие изучаемые процессы, находятся в середине перечня, что затрудняет процесс восприятия информации.

Более информативно было бы выделить группу минералов, с которыми происходят изменения в процессе проведения всех технологических операций и сравнить их.

10) Автор утверждает (Стр.73) «Однако различия в содержаниях определенных фаз и их соотношения для кеков после переработки двух концентратов имеют место быть. Это обусловлено различиями в содержаниях элементов в исходном сырье (S, Fe, As), что подтверждает индивидуальность

поведения каждого отдельно взятого концентрата при одинаковых условиях переработки.»

Различия не только в содержаниях элементов в исходном сырье, но и минералогических различиях.

11) При рассмотрении вопросов влияния дополнительных операций кондиционирования сырья на образование аргентоярозитов (глава 3) не хватает схемы проведения исследований с перечислением параметров варьируемых показателей. Без схемы текст воспринимается тяжело.

Неудачная компоновка содержания главы 3, на страницах 73-75 делаются выводы о результатах проведения операции цианирования без перечисления последовательности и параметров операций перед цианированием и только на стр.76 появляются таблицы 11-12, которые позволяют видеть оптимальные параметры проведения операций.

Замечания по содержанию главы 4

12) При рассмотрении вопросов влияния добавки солей калия на выход и содержание аргентоярозита сначала делаются выводы и только через 5 страниц приводятся параметры операций и концентрации в растворах (таблица 13).

Не рассмотрено влияние pH конечных растворов при проведении гидротермального синтеза.

Не сформулировано, почему заданное отношение молярных концентраций калия и серебра в исходном растворе было выбрано 2:1.

Вывод о том, что проведение процесса при данном соотношении компонентов и при температуре 120 °С позволяет снизить количество осаждаемого в ярозите серебра на 53 %, по сравнению с процессом в отсутствие калия, это частный результат, не позволяющий делать выводы об оптимальности выбранных параметров.

Утверждение: «При температуре 160 °С и 200 °С снижение количества осаждаемого в ярозит серебра уменьшается с 53 до 37 % и 31 %, соответственно. С повышением температуры увеличивается содержание серебра в твердой фазе ярозитов» при отсутствии данных по выходам твердой фазы и их анализа выглядит противоречивым.

Приведенные данные в таблице 13 показывают достаточно высокие остаточные концентрации K, Ag и Fe после гидротермального процесса; не приводятся выходы и извлечение этих элементов в твердый продукт.

13) В таблице 14 приводится «Химический и фазовый состав полученных ярозитов», однако не делается ссылка, при каких параметрах они получены.

14) Автор делает вывод (стр. 91): «Величина энергии активации $149,1 \pm 14,5$ кДж/моль характеризует химическую реакцию синтеза сульфата гидроксожелеза, калия, серебра $(K_{0,6}Ag_{0,27}(H_3O)_{0,13} Fe_3(SO_4)_2(OH)_6)$ как лимитирующую стадию процесса»; приведенная формула соответствует температуре 120 °С – соотношение K-Ag-(H₃O) будут меняться в зависимости от температуры, поэтому формулу более корректно написать: $(K_xAg_y(H_3O)_{(1-x-y)} Fe_3(SO_4)_2(OH)_6)$.

15) Стр. 94-95 Проведение цианирования кеков после АОВ с добавлением сульфата калия концентрата МК-1 достигнуто извлечение серебра 60,5% (АОВ при 200 °С и соотношении K:Fe=1:1), то есть полного осаждения железа и высвобождения серебра из аргентоярозита не наблюдается. Отсутствие результатов по цианированию кека после АОВ с добавлением сульфата калия концентрата МК-2 в аналогичных условиях позволило бы сравнить влияние состава концентрата на конечный результат.

Расчет экономического эффекта внедрения данного метода при сравнении стоимости сульфата калия со стоимостью серебра, извлекаемого из 1 т концентрата (берется стоимость серебра в аффинированном металле) достаточно условен, так как не учитываются все стадии от АОВ до аффинированного металла.

16) Одним из значимых для любой технологии факторов является экономическая эффективность. С этой точки зрения непонятно почему автор выбрал более дорогой сульфат калия, а не сульфат натрия. Пояснений в работе не приводится.

17) Применение нового реактива – сульфата калия, неизбежно приведёт к его появлению в сточных водах производства, что потребует принятия дополнительных мер природоохранного характера. Этот вопрос автором также не рассмотрен.

18) Мы готовы согласиться с утверждением автора о том, что «Очевидно, твердые фазы (гетит и основной сульфат железа) способны необратимо сорбировать серебро, но величина сорбции несоизмерима меньше величины инкапсуляции ярозитом», но никаких подтверждений в работе не приводится.

19) Список литературы составлен достаточно хаотично, не прослеживается логики цитирования. Значительно удобнее иметь сквозную нумерацию источников. Присутствуют неточности в оформлении индексов в формулах или их отсутствие, где они должны быть.

Заключение по диссертации

Выявленные в процессе рецензирования замечания не оказывают существенного влияния на общую положительную оценку диссертационной работы и не подвергают сомнению достоверность и обоснованность сформулированных выводов и основных защищаемых положений.

Диссертация «Фазовые взаимодействия в химически реагирующих системах при гидрометаллургической переработке высокомышьяковистых медных концентратов», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов полностью отвечает требованиям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II», утвержденного приказом ректора Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II от 20.05.2021 № 953 адм, а ее автор — Васильев Роман Евгеньевич — заслуживает присуждения ученой

степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов.

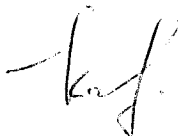
Отзыв на диссертацию и автореферат диссертации Васильева Романа Евгеньевича был обсужден и утвержден на расширенном заседании Лабораторий готовой продукции и новых материалов Департамента научно-технического развития ООО «Институт Гипроникель», протокол № 5 от 25.06.2025 г.

Председатель заседания
Заведующий лаборатории готовой продукции
Департамента научно-технического развития
общества с ограниченной ответственностью «Институт Гипроникель»,
к.т.н.



Лисаков Юрий Николаевич

Секретарь заседания
Ученый секретарь института / Старший научный сотрудник
лаборатории пирометаллургии
Департамента научно-технического развития
общества с ограниченной ответственностью «Институт Гипроникель»,
к.т.н.



Косов Ярослав Игоревич

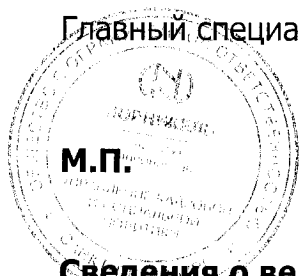
Подпись Лисакова Юрия Николаевича председателя заседания
и Косова Ярослава Игоревича секретаря заседания заверяю

Главный специалист УК и СП



Н.В. Тужик

27.06.2025



Сведения о ведущей организации:

ООО «Институт Гипроникель»

Почтовый адрес: 195220, г. Санкт-Петербург, Гражданский просп., 11

<https://gipronickel.ru/>

Официальный сайт в сети Интернет:

эл. почта: gn@pornik.ru телефон: +7 (812) 335-31-24