

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ
ОРГАНИЗАЦИЙ (ФАНО РОССИИ)
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ
И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ
им. А.А. Байкова
Российской академии наук
(ИМЕТ РАН)

119334, Москва, Ленинский пр., 49
Тел. (499) 135-20-60, 135-86-11; факс: 135-86-80

E-mail: imet@imet.ac.ru <http://www.imet.ac.ru>

ОКПО 02698772, ОГРН 1027700298702

ИНН/КПП 7736045483/773601001

№

12202-2115-629/1

На №

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель директора ИМЕТ РАН
по научной работе, д.т.н.

В.С. Юсупов

24» 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Выдыша Степана Олеговича
**«Повышение комплексности переработки шламов электролитического рафинирования
вторичной меди»**,
представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности
2.6.2 – Metallurgy of black, colored and rare metals

Актуальность диссертационной работы

Современное состояние сырьевых источников для производства меди и все большее вовлечение вторичного сырья для ее производства вынуждает разрабатывать новые технологии, с одной стороны, учитывающие особенности состава такого сырья, с другой – необходимость извлечения ценных компонентов в селективные товарные продукты, которые могут быть реализованы на рынке.

Переработка шламов электролиза вторичной меди (ЭРВМ) на большинстве предприятий не уникальна, она аналогична извлечению ценных компонентов из шламов электрорафинирования первичной меди, но такие металлы как свинец и олово остаются в отходах производства.

На основании вышеизложенного и с учетом современных требований к комплексности использования сырья, ресурсо- и энергосбережению, стимулированию разработки «зеленых» технологий в рамках реализации концепции устойчивого развития, а также выполнения постановления Правительства РФ № 2394 от 29 декабря 2023 г., диссертационная работа Выдыша С.О., посвященная повышению комплексности и глубины переработки шламов ЭРВМ с сопутным извлечением свинца и олова, является актуальной и своевременной.

Научная новизна диссертационной работы Выдыша С.О. заключается в следующем:

– Обнаружено увеличение извлечения серебра в раствор при сернокислотном выщелачивании шлама ЭРВМ после окислительного обжига, что обусловлено наличием в

шламе фаз – $\text{CuPbSO}_4(\text{OH})_2$ и $\text{Cu}_5(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, участвующих при окислительном обжиге в формировании серебрясодержащего гидроксосульфата меди ($\text{AgCu}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$) и сульфата серебра, растворимых в серной кислоте.

– На основании термодинамического анализа системы $\text{шлам}-\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4^+-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$, обнаружены и математически описаны зависимости показателей процесса выщелачивания меди (равновесных концентраций ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, расхода реагентов, окислительно-восстановительного потенциала системы) от состава аммиачно-аммонийной смеси (буферной системы).

– Предложен и обоснован в качестве критерия селективного извлечения меди при аммиачно-аммонийном выщелачивании шлама ЭРВМ – окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) системы ($+245 \pm 10 \dots +280 \pm 10$ мВ), обеспечивающий подавление перехода серебра в раствор при максимальном извлечении меди.

– На основании результатов исследований кинетики аммиачно-аммонийного выщелачивания шлама ЭРВМ установлена взаимосвязь между суммарной концентрацией $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4^+ буферной системы и скоростью образования комплексов меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{z+}$, что проявляется в смене режима с кинетического с лимитированием скорости процесса адсорбцией реагентов на поверхности твердых частиц на диффузионный при снижении суммарной концентрации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4^+ с 1,5...3,5 до 0,5...1,5 моль/л при $t=24 \pm 1$ °С и позволяет осуществлять преимущественное извлечение меди в раствор.

– На основании результатов кинетических исследований азотнокислотного выщелачивания серебра из шлама ЭРВМ после удаления макрокомпонентов (Cu, Pb, Ba) в присутствии пероксида водорода для подавления выделения нитрозных газов установлены зависимости влияния температуры и концентраций реагентов (HNO_3 , H_2O_2) на скорость выщелачивания серебра, что проявляется в смене режима с кинетического на кинетический с лимитированием скорости процесса адсорбцией реагентов на поверхности твердых частиц при повышении температуры с 25...45 до 45...85 °С. Определены уравнение формальной кинетики процесса и условия эффективного применения пероксида водорода.

Научная новизна исследований и полученных результатов отражена в выводах диссертации.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям.

Диссертационная работа Выдыша С.О. полностью соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертация содержит все установленные требованиями ВАКа разделы квалификационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы, включающего 229 библиографических источников, и содержит 198 страниц машинописного текста, включая 87 рисунков, 32 таблицы, 5 приложений.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, научная новизна и практическая ценность, положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ рынка первичной и вторичной рафинированной меди, обобщены тенденции развития спроса и предложения на рафинированную медь, проведено сравнение составов шламов электролитического рафинирования первичной и вторичной меди, рассмотрены основные технологии переработки шламов.

Во второй главе изложены методики исследований и методы анализов, включающие: химические методы анализа (рентгенофлуоресцентная спектрометрия, микрозондовый анализ (рентгеноспектральный микроанализ), фотоколориметрия, гравиметрия, титриметрия), рентгенофазовый, гранулометрический и пикнометрический анализы. При проведении работы использованы утвержденные методики и современное технологическое и исследовательское оборудование, что дает основание считать полученные результаты достоверными. Приведены результаты исследований двух образцов шлама ЭРВМ. Для последующего термодинамического обоснования выбора эффективного способа переработки шламов ЭРВМ рассчитаны, отсутствующие в открытых источниках, значения энтальпий образования сложных соединений образцов шламов ЭРВМ по разработанной методологии «Расчет энтальпии образования сложных соединений с учетом долевого вклада энергий связей» с применением концепции электроотрицательности, снижающей ошибку расчета для кристаллогидратов и двойных солей до 1-2 %

В третьей главе представлены результаты комплексных исследований возможности селективного разделения макрокомпонентов ЭРВМ (Cu, Ag, Pb, Sn, Ba) в системах шлам– $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$, шлам– $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ и шлам– $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O--NH}_4^+\text{--H}_2\text{O--O}_2$. Установлено образование новых фаз – серебросодержащего гидроксосульфата меди ($\text{AgCu}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$) и сульфата серебра Ag_2SO_4 – в процессе окислительного обжига шламов, повышающих извлечение серебра в раствор при последующем выщелачивании раствором серной кислоты в присутствии пероксида водорода на 52,89...60,89 % относительно шлама без предварительной термической обработки. Обоснована смена системы выщелачивания с шлам– $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}_2\text{--H}_2\text{O}$ на шлам– $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O--NH}_4^+\text{--H}_2\text{O--O}_2$ с возможностью попутной конверсии сульфата свинца в соль угольной кислоты (карбонат и/или гидрокарбонат). Установлены оптимальные технологические режимы аммиачного-аммонийного обезмеживания шлама с попутной конверсией PbSO_4 в $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, обеспечивающие извлечение Cu в раствор не менее 99 %, отсутствие перехода Ag в раствор и конверсию не менее 95 % PbSO_4 в $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ без нагрева, а также критерий селективного извлечения Cu из шлама ЭРВМ, определяемый величиной ОБП в интервале $+245\pm 10\text{...}280\pm 10$ мВ относительно стандартного водородного электрода при $C[\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}+\text{NH}_4^+]_{\text{своб}}$ 1,00; 0,75 и 0,50 моль/л, соответственно. Определены кинетические особенности протекания процесса, связанные со сменой режима выщелачивания с кинетического с лимитированием скорости процесса адсорбцией реагентов на поверхности твердых частиц на диффузионный при

снижении $C[NH_3 \cdot H_2O + NH_4^+]$ менее 1,5 моль/л. Предложен способ последующего селективного извлечения свинца раствором уксусной кислоты.

В четвертой главе обоснована целесообразность удаления сульфата бария из шлама после извлечения меди и свинца для концентрирования благородных металлов в нем конверсией сульфата бария в карбонат с последующим кислотным выщелачиванием. Установлены режимы конверсии, обеспечивающие переход не менее 95 % $BaSO_4$ в $BaCO_3$ с попутным восстановлением не менее 99 % $AgCl$ в металлическое серебро. Предложен способ последующего селективного извлечения бария раствором уксусной кислоты.

В пятой главе представлены результаты технологических исследований по извлечению благородных металлов из шлама ЭРВМ после удаления макрокомпонентов Cu, Pb и Cu, Pb, Ba. Установлена возможность извлечения не менее 77,5 % Au и более 99,5 % Ag из шлама ЭРВМ после удаления Cu, Pb с получением оловянного концентрата качества не менее КОЗ-2 по ГОСТ 59138-2020 и извлечения не менее 93,4 % и 97% Au и Ag, соответственно, из шлама ЭРВМ после удаления Cu, Pb, Ba с получением осадка, соответствующего марке оловянного концентрата КО-1 по ГОСТ 59138-2020.

В шестой главе представлена принципиальная модульная схема гидрометаллургической комплексной переработки шламов электролитического рафинирования вторичной меди, обеспечивающая высокое селективное извлечение макрокомпонентов (Cu, Pb, Ba, Ag, Sn) в продукты, полупродукты и эффективное концентрирование БМ, и гибкость технологического решения в зависимости от требования к продуктам схемы. Разработанный способ позволяет снизить энергоемкость переработки шламов по сравнению с традиционным способом, включающим автоклавное сернокислотное обезмеживание с последующей плавкой обезмеженного шлама на сплав Доре; сократить экологическую нагрузку на окружающую среду из-за отсутствия испарений Pb при переработке, а также повысить глубину его переработки по Pb и Sn с 0 до 93-96 и 89-91 %, соответственно.

Соответствие автореферата диссертационной работе

Автореферат и представленные публикации в полной мере соответствуют диссертационной работе, в достаточной степени отражают научную новизну, и содержание диссертации.

Практическая ценность работы заключается в том, что полученные результаты исследований позволили разработать способ переработки шламов ЭРВМ, обеспечивающий сквозное селективное извлечение: не менее 99 % Cu в аммиачно-аммонийный раствор, пригодный для экстракционного извлечения меди и последующей ее электроэкстракции; не менее 93 % Pb в раствор ацетатного выщелачивания с последующим его осаждением в составе чистого сульфата свинца, соответствующего ГОСТ 10539-74; около 95 % Ba с получением сульфата бария, пригодного для возврата в основное медное производство на разливку медных анодов; не менее 89 % Sn в оловянный концентрат марки КОЗ-2 по ГОСТ 59138-2020 или КО-1

по ГОСТ 59138-2020; не менее 95 % Ag в серебросодержащие продукты (сульфид серебра, черновое серебро); не менее 77 % БМ в концентраты, содержащих 0,17 до 50 % Au.

Результаты укрупненных лабораторных испытаний на базе ООО «ЛИТ» ГК Скайград разработанного гидрометаллургического способа позволяют судить о перспективности ее внедрения и промышленного освоения на предприятиях по переработке вторичного медного сырья.

Достоверность результатов работы

Достоверность данных подтверждается использованием современного технологического, исследовательского и испытательного оборудования в соответствии с действующими стандартами и методиками РФ, большим объемом экспериментальных данных, применением статистических методов обработки результатов исследований и использованием комплекса современных физико-химических методов исследований.

Основные результаты диссертации опубликованы в 8 печатных работах, в том числе 3 статьях, входящих в базы цитирования ВАК и Scopus. Зарегистрировано 1 ноу-хау. Полученные результаты представлены на 4 научных конференциях.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы

Полученные в диссертационной работе результаты имеют большое прикладное значение для предприятий по переработке вторичного медного сырья.

Замечания по работе

1. Желательно было бы обосновать увеличение глубины переработки шламов электролитического рафинирования вторичной меди, не только по меди, но и по другим макрокомпонентам.

2. Некорректно применена терминология – «методика» к разработанному способу расчета энтальпии образования сложных соединений с учетом долевого вклада энергий связей.

3. Целесообразно было бы представить отдельно схемы переработки образцов шлама-1 и шлама-2.

4. В работе не приведено решение по утилизации сточных вод, образующихся в процессе переработки шламов электролитического рафинирования вторичной меди.

5. Отсутствует экономическая оценка эффективности переработки шламов электролитического рафинирования вторичной меди.

Несмотря на вышеуказанные замечания, оценивая работу в целом, следует отметить важность и актуальность поставленной и успешно решенной задачи. Работа выполнена на высоком научно-техническом уровне и содержит результаты, обладающие научной новизной и практической значимостью.

Заключение по работе

Диссертация представляет собой законченное целенаправленное исследование, которое по своему содержанию, научному уровню, объему выполнения, достоверности и обоснованности полученных результатов и актуальности решенных задач соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней в НИТУ МИСИС» и в полной мере удовлетворяет требованиям ВАК при Минобрнауки России, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и установленным «Положением о порядке присуждения научных степеней», а ее автор Выдыш Степан Олегович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2. – Metallургия черных, цветных и редких металлов.

Доклад по диссертационной работе заслушан и обсужден на расширенном заседании секции ученого совета института: «Физико-химические основы металлургии». В обсуждении работы принимали участие руководители и сотрудники лабораторий № 1, 2, 4, 15, 16, 17, 24: академик РАН Григорович К.В., к.т.н. Ветчинкина Т.Н., к.т.н. Александров А.А., к.т.н. Анисонян К.Г., к.т.н. Кирпичев Д.Е., д.т.н. Садыхов Г.Б., к.т.н. Анучкин С.Н., к.т.н. Анохин А.С., к.т.н. Гончаров К.В., к.т.н. Дюбанов В.Г., к.т.н. Заблוצкая Ю.В., к.т.н. Иванников А.Ю., к.т.н. Каневский А.Г., к.т.н. Самохин А.В., д.ф.-м.н. Симаков С.В., к.т.н. Федотов М.А. На заседании секции присутствовали 17 человек. За предложенное заключение проголосовали единогласно (протокол № 2-24 от 24 октября 2024 г.).



Председатель секции, академик РАН

К.В. Григорович

Ученый секретарь секции, к.т.н.



Т.Н. Ветчинкина

Подписи академика РАН К.В. Григоровича и к.т.н. Т.Н. Ветчинкиной
удостоверяю

Ученый секретарь ИМЕТ РАН, к.т.н. О.Н. Фомина

Адрес: 119991, г. Москва, Ленинский пр. 49
Тел. +7(499)135-20-60

