

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Васильковой Анастасии Олеговны

«Разработка рациональной технологии извлечения золота из техногенного сырья на основе применения ультранизких концентраций цианида натрия»,

представленную на соискание ученой

степени кандидата технических наук по специальности

2.6.2. «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Объём и структура диссертации

Диссертация Васильковой Анастасии Олеговны состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы из 126 наименований, изложена на 145 страницах машинописного текста, включая 30 рисунков и 26 таблиц, 3 Приложения. Автореферат диссертации изложен на 20 страницах машинописного текста.

Актуальность темы диссертации

Актуальность темы диссертационного исследования сомнений не вызывает и определена следующими причинами:

- Во-первых, в настоящее время по данным Росприроднадзора на территории Российской Федерации общий объём отходов составляет 53 миллиарда тонн, в том числе по итогам 2021 года объём отходов увеличился на 8,5 миллиарда тонн, а в 2022 году предприятия сгенерировали ещё 9 млрд тонн отходов (+6,7% к показателям 2021 года) и этот объём при экстенсивном развитии золотодобычи с каждым годом будет увеличиваться.

- Во-вторых, ужесточение экологических требований: необходимость получения комплексного экологического разрешения предприятиями, которые ведут хозяйственную деятельность на объектах, оказывающими негативное воздействие на окружающую среду.

- В-третьих, технология переработки отходов горной промышленности должна быть простой и иметь долгосрочную апробацию, этим критериям отвечает цианидное выщелачивание золота, которое начало реализацию в промышленных масштабах с 1870 г. и до настоящего времени доказало свою эффективность, благодаря уникальности водной цианистой среде для растворения золота и серебра, образованию чрезвычайно устойчивых соединений металлов с цианид-ионами.

- В-четвёртых, соответствие основополагающим документам по развитию минерально-сырьевой базы России, таким как Распоряжение Правительства РФ от 30 августа 2022 г. № 2473-р «Об утверждении перечня основных видов стратегического минерального сырья», в соответствии с которым золото относится к основным видам стратегического минерального сырья.

Эти четыре причины создают благоприятные потенциальные возможности для внедрения новых технологий переработки отходов горного производства, которые являются объектами исследования.

Общая характеристика работы

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования, указаны цель, задачи, идея работы, объекты исследования, раскрыты научная новизна, практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту, сведения о личном вкладе автора, апробация результатов проведенного исследования.

В первой главе рассмотрена минерально-сырьевая база техногенного сырья, такого как пиритные огарки сернокислотного производства и хвосты флотации полиметаллических руд. Выполнен критический анализ альтернативных технологий (гравитация, флотация, магнитная сепарация, предварительный обжиг, автоклавное или бактериальное вскрытие), предлагаемых для переработки отходов, и сделан вывод об экономической нецелесообразности их применения. Проанализированы результаты выщелачивания золота альтернативными растворителями (тиомочевина, тиосульфат и сульфит натрия), которые при экспериментальных исследованиях не дали положительного эффекта ввиду недостаточно полного извлечения металлов и высокого расхода реагентов.

Поэтому на сегодняшний день самой эффективной технологией извлечения золота остаётся цианирование, которое, однако, характеризуется высоким расходом цианида натрия (2,0–4,0 г/т) и уже не удовлетворяет требованиям, предъявляемым Ростехнадзором и Росприроднадзором по влиянию химических веществ на окружающую среду.

На основании сделанных автором выводов, сформулирована научная идея работы (гипотеза) и поставлены основные задачи исследования.

Во второй главе приводятся результаты изучения основных физико-химических закономерностей растворения металлических золота и меди в растворах с ультранизкой концентрацией цианида натрия, для реализации которых, применяли метод вращающегося диска, а для изучения процесса растворения природных медных минералов – метод порошков.

Изучена кинетика растворения золота и меди в цианистых растворах с ультранизкой концентрацией цианида натрия ($0,6-1,02 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³). Установлены следующие зависимости: скорости растворения золота и меди от числа оборотов вращения диска; скорости растворения золота и меди от концентрации цианида натрия; концентрации гидроксида натрия на скорость растворения золота.

Установлены закономерности процесса извлечения золота и приведены следующие графические зависимости: скорости растворения золота и меди от угловой скорости вращения диска, удельной скорости растворения золота и меди от концентрации цианида натрия, удельной скорости растворения золота и меди от концентрации гидроксида натрия, скорости растворения золота и меди от температуры в диффузионном режиме, скорости растворения золота и меди от температуры в кинетическом режиме, скорости растворения природных минералов меди от концентрации цианида натрия, удельной скорости растворения

халькопирита от способа подачи NaCN, удельной скорости растворения борнита от способа подачи NaCN. Представлена графики кинетической кривой процесса растворения золота при концентрации NaCN – $0,61 \cdot 10^{-3}$ моль/ и скорости вращения диска 10,47 рад/с.

Установлено, что скорость растворения золота характеризуется смешанным типом кинетики: при скорости вращения диска до 15,7 рад/с процесс лимитируется диффузией, более 15,7 рад/с процесс переходит в кинетическую область.

Результаты исследований по растворению медных минералов в цианистых растворах, показали, что степень растворения сульфидных и окисленных минералов меди в растворах с ультранизкой концентрацией цианида натрия ($0,6-1,02 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) существенно меньше (в 3–10 раз), чем в растворах с концентрацией NaCN $20,4 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Экспериментально установлены следующие закономерности при цианировании золотомедного сырья: 1) снижение скорости растворения меди на 10–30 % при дробной подаче цианида натрия в сравнении с разовой загрузкой, что является положительным эффектом; 2) увеличение селективности NaCN по отношению к золоту при переработке медьсодержащего сырья на основе применения растворов с ультранизкой концентрацией комплексообразующего лиганда, что позволяет существенно сократить расход растворителя и повысить рентабельность технологии.

Таким образом, представленные данные результатов исследований являются достоверными и сомнений не вызывают. Полученные теоретические и практические результаты соответствуют критериям научной значимости. Следовательно, первое научное положение можно считать успешно доказанным.

В третьей главе представлены результаты технологической оценки цианистого процесса для извлечения ценных компонентов из техногенного сырья, начиная с изучения вещественного состава исходного сырья – техногенные продукты различного вещественного состава: пиритные огарки и хвосты обогащения (I и II), полученные при флотации полиметаллических руд на предприятиях Российской Федерации.

Проведены исследования по цианированию пиритных огарков и хвостов обогащения полиметаллических руд в диапазоне расхода NaCN от 0,075 до 3,0 кг/т. Установлено, что цианирование техногенного сырья можно проводить при ультранизких концентрациях (на уровне 50,0 мг/дм³) и расходах NaCN (менее 0,5 кг/т) практически без снижения показателей извлечения золота, которое для пиритных огарков находилось на уровне 42,8 % (расход NaCN – 0,15 кг/т), для хвостов обогащения I и II – 44,4 % (расход NaCN – 0,5 кг/т) и 33,6 % (расход NaCN – 0,3 кг/т) соответственно.

Экспериментально установлено, что уменьшение расхода цианида натрия в 20 раз (с 3 до 0,15 кг/т) для пиритных огарков и в 4 раза (с 1,0–1,2 до 0,3–0,5 кг/т) для хвостов обогащения I и II, позволяет снизить концентрацию Cu в растворе более чем в 3–100 раз.

Четвертая глава посвящена разработке технологии извлечения золота из лежалых хвостов обогащения II, полученных в цикле флотации полиметаллических руд, на основе применения ультранизких концентраций цианида натрия, включающая предварительную водную и известковую обработки, сорбционное цианирование с определением рациональных технологических параметров по каждому переделу.

Представлены результаты экспериментальных исследований, полученные при переработке хвостов обогащения II, по оптимизации водной отмывки, по оптимизации предварительной известковой обработки отмытых хвостов обогащения. Определено влияние расхода NaCN, продолжительности цианирования и крупности помола на извлечение золота. Сделано сравнение различных способов подачи цианида натрия при выщелачивании золота.

Экспериментально установлено, что цианирование хвостов флотационного обогащения после их предварительной гидрометаллургической подготовки обеспечивает извлечение золота на уровне 32,0–33,6 % и существенно снижает извлечение меди в раствор (до 8 %) при расходе NaCN 0,3 и 0,8 кг/т соответственно (концентрация NaCN в растворе 30 мг/дм³), повышает селективность процесса выщелачивания благородного металла. Доказано, что непрерывный способ подачи NaCN по сравнению с разовым, имеет преимущества, так как позволяет увеличить извлечение золота на 1,6–2,4 %.

В пятой главе представлены результаты укрупненных испытаний технологии переработки лежалых хвостов обогащения II, которые проведены с целью уточнения технологических показателей, полученных на лабораторной стадии. Испытания проводили по двум вариантам: на хвостах обогащения II исходной крупности (75 % класса минус 71 мкм) – вариант I, и на доизмельченных до 90 % класса минус 30 мкм – вариант II. Содержание компонентов в пробе: Au и Ag – 1,24 и 15,7 г/т, Cu и Zn – 0,13 и 0,23 %. Приведены принципиальная схема проведения испытаний и аппаратная схема установки цианирования, режимные условия процессов цианирования и сорбционного выщелачивания золота. В ходе испытаний в жидкой фазе и в насыщенных углях определялась концентрация примесей – Ag, Cu, Zn, Fe, SCN. В табличном варианте представлены средние технологические параметры и показатели цианирования хвостов обогащения II по двум исследуемым схемам.

В шестой главе представлены результаты опытно-промышленных испытаний (ОПИ), которые проведены в опытном цехе АО «Покровский рудник» (г. Благовещенск) на пробе хвостов обогащения текущей добычи массой 67 т (Au – 1,35 г/т) с целью проверки и отработки технологии цианирования на основе применения ультранизких концентраций цианида натрия, которые согласуются с данными лабораторных исследований и укрупненно-лабораторных испытаний. Приведена водно-шламовая и качественно-количественная схема, технологическая аппаратная схема опытно-промышленной установки, сводные результаты опытно-промышленных испытаний технологии цианирования хвостов обогащения

II, концентрация золота в жидкой фазе пульпы по ступеням сорбции, содержание примесей в жидкой фазе пульпы и насыщенных углях при сорбционном цианировании.

Проведены лабораторные исследования по переработке насыщенного угля, полученного в ходе ОПИ, и установлены следующие экспериментальные зависимости: концентрации меди в элюатах от продолжительности десорбции (кривые «холодного» элюирования меди из насыщенного угля); извлечения меди в элюат (кривые при «холодной» десорбции) от продолжительности элюирования и удельной нагрузки; концентрации золота в элюатах от количества элюата; извлечения золота в элюат от продолжительности автоклавно-щелочной десорбции.

Представлены кривые элюирования и извлечения золота из богатого угля, полученного при вторичном концентрировании и динамика электроосаждения золота из богатых вторичных элюатов. Экспериментально установлено, что единственной стабильной примесью, образующейся в процессе цианирования, являются тиоцианаты (роданиды) при концентрации цианида ~ 50 мг/дм³. Для переработки насыщенного угля рекомендована технология, включающая предварительное обезмеживание, автоклавно-щелочную десорбцию, вторичное концентрирование и электроосаждение золота.

По представленным результатам лабораторных, укрупненно-лабораторных и опытно-промышленных испытаний гидрометаллургической технологии переработки хвостов флотации полиметаллических руд, основанной на применении растворов с ультранизкой концентрацией цианида натрия (10–30 мг/дм³), изложенных в главах 3 - 6, можно сделать общий вывод, что основные этапы научных экспериментальных исследований реализованы в полном объёме. На основании вышеизложенного, можно констатировать, что второе научное положение убедительно доказано.

В седьмой главе на основании результатов проведенных технологических исследований, разработана принципиальная схема извлечения золота из хвостов обогащения II на основе применения ультранизких концентраций цианида натрия (10–30 мг/дм³).

Рекомендуемая схема включает следующие основные операции: отмывку от растворенных цветных металлов и нейтрализацию кислых растворов (для лежалых хвостов), известково-воздушную обработку и цианирование с применением активного угля, предварительную десорбцию меди из фазы насыщенного сорбента, десорбцию золота, вторичное концентрирование, электролитическое осаждение золота из щелочных элюатов, плавку катодных осадков. Товарной продукцией являются слитки золота лигатурного, соответствующего ТУ 117-2-7-75 (сплав Доре).

Укрупненный технико-экономический расчет показал, что при внедрении рекомендуемой технологии условный чистый денежный поток от операционной деятельности составит для текущих и лежалых хвостов, соответственно 1138,24 и

599,11 млн. руб./год, рентабельность – 80,76 и 25,85 %, срок окупаемости 1,37 и 2,77 лет.

Вывод: третье научное положение достаточно полно раскрыто в диссертационной работе и аргументировано доказано.

На основании выполненных соискателем исследований:

- **разработана** новая экспериментальная методика извлечения золота на основе применения метода вращающегося диска, позволяющая выявить качественно новые физико-химические закономерности растворения золота и меди при ультранизкой концентрации цианида натрия ($5-100 \text{ мг/дм}^3$);
- **предложен** нетрадиционный подход в цианировании техногенного сырья посредством проведения процесса при ультранизких концентрациях (на уровне $50,0 \text{ мг/дм}^3$) и расходах NaCN (менее $0,5 \text{ кг/т}$), которые практически не снижают показатели извлечения золота;
- **доказана** перспективность использования в растворах с ультранизкой концентрацией цианида натрия метода вращающегося диска, который позволил определить по золоту смешанный тип кинетики (лимитируется диффузией и переходит в кинетическую область), а по меди – диффузионный режим, подтвержденные расчётами с получением необходимых значений энергии активации и констант скорости химических реакций;
- **доказана** перспективность использования в растворах с ультранизкой концентрацией лиганда метода порошков для изучения основных закономерностей растворения природных медных минералов (халькопирит, борнит и азурит);
- **введена** изменённая трактовка старых понятий: «растворение золота в цианистых растворах слабой концентрации цианида натрия» ($20,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$) на «растворение золота в цианистых растворах ультранизких концентрациях цианида натрия ($0,6-1,02 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$)».

Теоретическая значимость объясняется тем, что

- **доказаны** эффективность применения метода вращающегося диска для изучения кинетика процессов растворения металлических золота и меди и метода порошков для изучения основных закономерностей растворения природных медных минералов (халькопирит, борнит и азурит) в растворах с ультранизкой концентрацией ($5-100 \text{ мг/дм}^3$);
- **изложены** доказательства возможности переработки техногенного сырья с применением ультранизких концентраций цианистого натрия, что позволяет дополнительно извлечь 30-31 % золота, повысить сквозное извлечение благородного металла до 48-50 %, что является приемлемым показателем при переработке полиметаллических руд, и существенно сокращает расход цианида натрия до $0,135-0,30 \text{ кг/т}$ и гипохлорита кальция до $1,2 \text{ кг/т}$;

- **изложены** доказательства создания оптимальных условий эффективного перевода золота в элюат, позволяющие существенно уменьшить извлечение меди в раствор (до 8 %) и снизить её отрицательное влияние на процесс цианирования благородного металла;

- **раскрыта** сущность влияния способа дробной подачи ультранизких концентраций комплексобразующего лиганда для извлечения золота из медьсодержащего сырья, позволяющего сократить расход растворителя, снизить скорость химических реакций меди на 10–30 % в сравнении с разовой загрузкой и обеспечить увеличение селективности NaCN по отношению к золоту;

- **изучены** причинно-следственные связи следующих зависимостей: концентрации меди в элюатах от продолжительности десорбции, извлечения меди в элюат от продолжительности элюирования и удельной нагрузки; концентрации золота в элюатах от количества элюата, извлечения золота в элюат от продолжительности автоклавно-щелочной десорбции, содержания золота в насыщенном угле от равновесной концентрации золота в жидкой фазе пульпы.

Значение, полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- **разработана** технологическая схема извлечения золота из хвостов обогащения полиметаллических руд, включающая водную отмывку растворенных цветных металлов и последующую нейтрализацию кислых растворов (для лежалых хвостов), известково-воздушную обработку, предварительное и сорбционное цианирование (CIP-процесс) при концентрации NaCN 10–30 мг/дм³, отдельную десорбцию меди и золота из насыщенного угля, вторичное концентрирование золота на активный уголь, электролитическое осаждение золота, плавку катодных осадков;

- **разработан** технологический регламент на переработку хвостов обогащения для технико-экономического обоснования реконструкции обогатительной фабрики, перерабатывающей медно-цинковые руды с получением товарной продукции в виде слитков золота лигатурного, соответствующие ТУ 117-2-7-75 (сплав Доре);

- **определены** оптимальные параметры технологии переработки хвостов обогащения с применением цианистого натрия с ультранизкой концентрацией: отношение Ж:Т; рН пульпы предварительной известково-воздушной обработки; расход CaO; расход NaCN; концентрация NaCN; продолжительность цианирования, в том числе предварительного и сорбционного; ёмкость насыщенного угля по золоту; ёмкость насыщенного угля по меди; извлечение золота на сорбент;

- **представлены** результаты экспериментальных исследований, которые подтверждают, что уменьшение расхода цианида натрия в 20 раз (с 3,0 до 0,15 кг/т) для пиритных огарков и в 4 раза (с 1,0–1,2 до 0,3–0,5 кг/т) для хвостов обогащения

I и II, позволяет снизить концентрацию меди в растворе более чем в 3–100 раз и более эффективно осуществлять процесс сорбционного выщелачивания золота;

- **представлены** результаты укрупненно-лабораторных экспериментальных исследований и опытно-промышленных испытаний технологии переработки лежалых и текущих хвостов обогащения полиметаллических руд, содержащих золото, серебро, медь, цинк, на основе применения ультранизких концентраций цианистого натрия, подтверждающие рентабельность и перспективность расширения границ применимости технологии для извлечения цветных металлов из отходов горнометаллургического производства других подотраслей металлургии и медистых золотосодержащих руд;

- **создана** технология для расширения сырьевой базы стратегического металла – золота за счет использования техногенного сырья на основе установленных рациональных параметров гидрометаллургической технологии, позволяющая улучшить экологическую обстановку в районе недропользования за счёт минимизации негативного воздействия на окружающую среду посредством снижения концентрации сильнодействующего ядовитого вещества высокого класса опасности.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Степень обоснованности, достоверности, новизны научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертационной работе, подтверждаются: представительностью проб; использованием комплекса современных физико-химических методов исследований в аттестованных лабораториях с применением апробированных методик; проведением достаточного количества экспериментов и получением большого объёма данных; применением методов математической статистики для обработки экспериментальных данных; удовлетворительной сходимостью результатов теоретических гипотез автора с данными экспериментальных исследований; экономической рентабельностью новых технологических решений.

Следует отметить логическую чёткость изложения результатов исследований и высокий методический уровень выполненной работы. Основные положения и результаты исследований, представленные в диссертационной работе, докладывались на различных конференциях, симпозиумах, конгрессах и получили одобрение ведущих специалистов.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации

Диссертация имеет внутреннее единство всех глав. Автореферат отражает содержание диссертации. Содержание диссертации соответствует содержанию 9 опубликованных работ, в том числе – четыре в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, внесённых в перечень журналов и изданий, утверждённых Высшей аттестационной комиссией Минобрнауки РФ.

Полученные результаты теоритических и экспериментальных исследований соответствуют поставленной цели и задачам. Автор умело показал результативность проведенного исследования. Следует отметить большой объём экспериментальных исследований и высокий научный потенциал соискателя.

В целом, результаты, полученные автором, являются новыми научными знаниями по специальности 2.6.2. «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

Замечания и вопросы по диссертации и автореферату:

1. В чем отличие данных по кинетике растворения металлов, полученных автором, в сравнении с данными ранее проведенных исследований (И.А. Каковский и др.).

2. Следует отметить сравнительно низкое извлечение золота при цианировании, достигнутое в работе. Конечно, оно подтверждено технико-экономическими расчётами, а варианты усовершенствованной технологии, в том числе с доизмельчением хвостов, оказались убыточными. Тем не менее, основное количество золота всё же остается в отходах переработки по предложенной автором технологии.

3. Некоторые сомнения вызывает выбор хвостов обогащения II в качестве перспективного объекта для разработки технологии извлечения золота. Так по данным рационального (фазового) анализа табл. 3.3. (диссертация стр. 63) пиритные огарки содержат существенно больший процент золота, извлекаемого цианированием, в сравнении с хвостами обогащения медно-цинковых руд.

4. В работе не приведена концентрация кислорода в пульпе в процессе известковой обработки и цианирования.

5. Согласно принципиальной схеме переработки хвостов обогащения, полученные в процессе холодной десорбции меди элюаты с концентрацией $\text{Cu} - 46,7 \text{ мг/дм}^3$, поступают на операцию предварительного цианирования. Какая концентрация Cu будет в растворе предварительного цианирования с учетом оборота раствора?

Отмеченные замечания носят пояснительный и уточняющий характер, не снижают высокой теоретической значимости и практической ценности диссертационного исследования, проведенного на высоком уровне.

Заключение

Диссертационная работа Васильковой Анастасии Олеговны на тему: «Разработка рациональной технологии извлечения золота из техногенного сырья на основе применения ультранизких концентраций цианида натрия», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2.

«Металлургия черных, цветных и редких металлов», является законченной научно-квалификационной работой, выполненной автором самостоятельно. В работе изложены новые научно-обоснованные технологические решения извлечения золота из техногенного сырья на основе применения ультранизких концентраций цианида натрия, позволяющие извлечь золото – стратегический металл, снизить негативное воздействие на окружающую среду, что имеет существенное значение для развития страны.

В целом, представленная диссертационная работа по своему содержанию соответствует паспорту научной специальности 2.6.2. «Металлургия черных, цветных и редких металлов»; профилю диссертационного совета 24.2.307.01; требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842, с дополнениями и изменениями), предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Василькова Анастасия Олеговна заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.2. «Металлургия черных, цветных и редких металлов».

Доктор технических наук по специальности 25.00.13. «Обогащение полезных ископаемых»,
доцент по кафедре «Обогащение полезных ископаемых и вторичного сырья»,
профессор кафедры «Водное хозяйство, экологическая и промышленная безопасность»
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Забайкальский государственный университет»

10 мая 2024 г.

Шумилова Лидия Владимировна

Тел: 89243756651, 89144798280, e-mail: shumilovalv@mail.ru.
ЗабГУ: 672039, г. Чита, ул. Александрo-Заводская, дом 30.

Я, Шумилова Лидия Владимировна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Шумилова Лидия Владимировна

Подпись Шумиловой Лидии Владимировны
Директор административного департамента



А. В. Еремеев

«13» 05 2024 г