

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Нисиной Ольги Евгеньевны
«Разработка технологических основ ультразвуковой очистки галитового сырья от примеси сульфата кальция» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Актуальность темы исследования

Сырьем для получения солей калия служат природные минералы осадочного происхождения: сильвинит, карналлит, каинит, шенит, лангбейнит, полигалит и другие, содержащие, главным образом, хлорид или сульфат калия. Эксплуатируемые месторождения солей калия в России и странах постсоветского пространства находятся на Урале (Верхнекамское, в Беларуси (Старобинское, Копаткевичское и Петриковское), Западной Украине (Предкарпатское), Средней Азии (Гаурдакское, Карлюкское, Жилианское, Тюбе-Гатанское). Основным продуктом их переработки является хлорид калия, существенным недостатком технологии получения которого флотационным и галургическим способами, является образование хвостов в виде многотоннажных отходов. Их хранение в отстойниках и на полигонах, занимающих значительные площади, создает экономические и экологические проблемы. За многолетний период эксплуатации месторождений скопились миллионы тонн отходов, требующих утилизации. В связи с этим диссертационная работа О.Е. Нисиной, направленная на переработку твердых галитовых отходов и получение из них вторичных продуктов (соли и раствора хлорида натрия), используемых в производствах кальцинированной соды, гидроксида натрия, хлора и стекла является актуальной задачей.

Эффективной переработке и последующему применению галитовых отходов препятствуют примеси хлорида магния, глинистого шлама, сульфата кальция. В частности, содержание CaSO_4 , достигающее 3%, чревато выходом из строя технологического оборудования и снижением качества готовых продуктов.

Технологии очистки галитовых отходов от примеси сульфата кальция, реализуемые в современных промышленных схемах, основаны на гидромеханической и химической обработке водно-солевой суспензии галита. Степень очистки отходов с использованием первого способа, как правило, не превышает 50%, использование второго сопровождается увеличением продолжительности стадии и высоким расходом реагентов.

Применение ультразвуковой обработки галитовых отходов, предложенной автором, обеспечивает повышение эффективности процесса очистки от примеси сульфата кальция, существенное снижение количества химических реагентов, необходимых для получения кондиционных продуктов и востребованность представленной работе.

Новизна исследований и полученных результатов

Научная новизна диссертационной работы заключается:

- в установлении влияния метода хранения галитовых отходов на их фазовый и гранулометрический состав;
- в установлении влияния способа обогащения сильвинита на дислокацию примеси сульфата кальция в галитовых отходах;

- в оценке гидромеханической и ультразвуковой обработки галитовых отходов на эффективность их очистки от примеси сульфата кальция;
- в определении оптимальных технологических параметров для интенсификации ультразвуковой обработки галитовых отходов и повышения качества их очистки от примеси сульфата кальция.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, сформулированных в диссертации

Структура диссертации характеризуется логичностью построения и включает критический анализ научно-технической и патентной литературы, научное обоснование задач исследования и результаты изучения выбранных объектов, на основании которых автором разработана технология очистки галитовых отходов от примеси CaSO_4 с получением целевых продуктов и предложены способы повышения эффективности процесса очистки.

Достоверность результатов и выводов диссертационной работы подтверждается применением стандартных методов анализа и современных аттестованных приборов, апробацией полученных результатов на международных и всероссийских конференциях, а также публикациями автора в изданиях, рекомендованных ВАК, отсутствием противоречий между цитируемыми отечественными и зарубежными источниками литературы и собственными результатами и выводами автора.

Значимость для науки и промышленности выводов и рекомендаций диссертанта

Теоретическая и практическая значимость работы соискателя обоснована тем, что:

- представленные результаты научных исследований положены в основу технологии ультразвуковой очистки галитовых отходов от примеси сульфата кальция, позволяющей получить более чистый продукт с содержанием CaSO_4 , не превышающим 0,55 мас.%;
- проведены пилотные испытания предлагаемых технических решений на промышленной площадке ПАО «Уралкалий», установлена эффективность предлагаемого способа очистки от примеси сульфата кальция;
- разработаны исходные данные для проектирования технологии очистки водно-солевой суспензии галитовых отходов в производстве кальцинированной соды АО «Березниковский содовый завод».

Основное содержание работы

Во введении представлена актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

В первой главе приведены существующие методы переработки твердых галитовых отходов калийной промышленности, выполнен сравнительный анализ и рассмотрена перспектива использования галитовых отходов в качестве вторичного сырья, обобщены результаты ультразвукового воздействия и их реализация в технологических процессах обогащения и переработки минерального сырья.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследования, лабораторной базы,

методов анализа и проведения экспериментов, а также обработки полученных данных.

В третьей главе приведены результаты исследования образцов карьерной соли и галитового отвала, фазовый и гранулометрический составы образцов, обнаружено влияние метода их хранения на характер захвата микропримеси сульфата кальция частицами галита и установлена зависимость степени очистки галитовых отходов от соотношения Ж:Т, гидродинамического режима и времени ультразвукового воздействия.

Сравнение дифрактограмм образцов галитового отвала (1) и карьерной соли (2) позволило установить, что образец 1 представлен NaCl , KCl , CaSO_4 , а 2 – NaCl , KCl , CaSO_4 и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В результате флотационного обогащения сильвинита солянокислые амины гидрофобизируют поверхность частиц, благодаря чему сульфат кальция, содержащийся в образце 1, независимо от способа его хранения имеет структуру ангидрита, а наличие кристаллогидрата в образце 2 объясняется гидратацией ангидрита при хранении на открытом воздухе.

Согласно результатам параллельного рассева образцов галургических галитовых отходов мокрым и сухим методами установлено, что в исследуемом диапазоне размеров частиц (-1) – (+10) мм наблюдается их перераспределение в сторону увеличения доли мелких фракций (-1) – (+3) мм. Это обусловлено долей смываемых микрочастиц и разрушением агломератов. Размеры микрочастиц сульфата кальция, определенные с помощью метода СЭМ составляют 20-80 мкм.

Длительность хранения галитовых отходов тесно связана с процессами перекристаллизации, окклюзии и, следовательно, адсорбционным захватом микропримесей, вследствие чего существенно влияет на морфологию и размер частиц. На основании экспериментальных зависимостей определены режим и оптимальные условия УЗ-обработки, обеспечивающие эффективное снижение содержание CaSO_4 в галитовых отходах различного срока хранения. Так, ультразвуковое воздействие интенсивностью до $5,0 \text{ Вт/см}^2$ не достаточно для эффективной очистки отходов, длительно хранящихся в отвалах, повышение интенсивности ультразвукового воздействия до $9,4 \text{ Вт/см}^2$ в течение 360 с при соотношении Ж:Т=5:1 обеспечивает частичное разрушение частиц галита, способствуя более эффективному удалению микрочастиц CaSO_4 , внедренных в поверхность кристаллов хлорида натрия. При кратковременном хранении отходов микропримеси сульфата кальция, в основном, локализованы на поверхности агломератов хлорида натрия и их УЗ-обработка интенсивностью менее $5,0 \text{ Вт/см}^2$ достаточно эффективна. Разрушение крупных кристаллических агрегатов галитовых отходов (520-800 мкм) характеризуется высвобождением примеси, находящейся между ними и появлением отделяемой пылевидной фракции (менее 80 мкм), представленной преимущественно CaSO_4 . Количество частиц среднего размера (160-520 мкм) практически не изменяется.

При выбранных оптимальных условиях УЗ обработки ($9,4 \text{ Вт/см}^2$, $\tau=360 \text{ с}$) исследовано влияние амплитуды УЗ-колебаний в диапазоне 20–80 мкм на эффективное отделение микропримеси CaSO_4 , содержащейся в различных видах отходов. Установлено, что для карьерной соли необходимой и достаточной является амплитуда 20 мкм, для

галитового отвала – 40 мкм, при повышении амплитуды до 80 мкм эффективность очистки рассматриваемых отходов одинакова.

По результатам исследования влияния технологических факторов на эффективность процесса УЗ-очистки галитовых отходов от примеси CaSO_4 , установлены оптимальные параметры процесса: турбулентный режим перемешивания суспензии ($Re=7500$) при соотношении Ж:Т=5:1, интенсивность УЗ $9,4 \text{ Вт/см}^2$, амплитуда колебаний 80 мкм, время 6 мин – в этих условиях степень очистки от CaSO_4 составляет не менее 80%.

В четвертой главе обсуждаются результаты исследований влияния способа обогащения руды на дислокацию микропримеси CaSO_4 . Установлено, что в отходах флотации доля сульфата кальция, локализованного на поверхности агрегатов, составляет около 60,5%, в отходах галургического обогащения – около 52,5%, при этом доля сорбционнозахваченной примеси CaSO_4 и расположенной в микротрещинах частиц отходов флотации не превышает 17%, а доля капсулированной примеси CaSO_4 в агрегатах галургических отходов составляет около 29%. Локализация микропримесей объясняется процессами растворения-кристаллизации непрерывно протекающими при галургическом способе переработки руды, способствующем достаточно интенсивному захвату примесей галитовыми агрегатами за счет окклюзии и адсорбции. При флотационном методе обогащения данные процессы не являются доминирующими, в связи с чем примеси локализуются, в основном, на внешней поверхности частиц галита.

Анализ микрофотографий показал, что галитовые отходы галургического обогащения, благодаря частичному растворению кристаллов галита, имеют более рыхлую и пористую структуру в сравнении с флотационными отходами. Наличие дефектов обеспечивает вакансии для встраивания более мелких частиц CaSO_4 в структуру галита за счет адсорбции и окклюзии. Это препятствует эффективной очистке галургических отходов от примесей простой гидромеханической обработкой, а применение УЗ-обработки повышает степень очистки галитовых агрегатов.

Оптимальное время УЗ-обработки, обеспечивающее заданную степень очистки отходов галита (r) определяли с помощью математического описания процесса.

Пятая глава. На основании обнаруженных особенностей захвата микропримесей сульфата кальция и оптимальных параметров УЗ обработки галитовых отходов обоснован выбор эффективной технологии очистки от сульфата кальция. Перспектива упрощения схемы получения технического раствора NaCl и/или технической соли за счет исключения первой стадии (предварительного измельчения) и более компактного аппаратно-технологического оформления при использовании в качестве сырья флотационного галитового отвала с возможностью получения более чистого продукта с остаточным содержанием сульфата кальция менее 0,55 мас.%, является преимуществом разработанного способа производства.

Согласно выполненным экономическим расчетам технология утилизации галитовых отходов рентабельна, поскольку для ввода в эксплуатацию линии мощностью 2,8 млн. $\text{м}^3/\text{год}$ с получением технических продуктов - соли и раствора NaCl

предполагаемые инвестиционные затраты составят 35,5 млн. руб, экономический эффект 19,9 млн. руб./год, а дисконтированный срок окупаемости инвестиций не превысит 2 лет.

Вопросы и замечания по теме диссертационного исследования

1. На дифрактограммах исследуемых образцов (рис.1, 2 стр. 7 автореферат, рис. 3.1 стр. 57 и рис. 3.2 стр. 58 диссертация) не идентифицирована примесь глинистого шлама (алюмосиликатов), каково ее содержание?

2. Требуется пояснить, каков рабочий диапазон измерений и точность определения лазерного анализатора частиц, используемого при анализе твердой фазы суспензий, а также какая величина является результатом обработки динамического распределения хорд по длине частиц, полученных с его помощью (стр.54 диссертации), которая, очевидно, далее используется при построении кривых распределения (рис. 8 стр. 10 автореферата и рис 3.8. стр. 67 диссертации)?

3. Ультразвуковое воздействие на твердые материалы приводит к их механическому разрушению, иллюстрация изменения соотношения дисперсности частиц в исследуемом диапазоне до и после УЗ-обработки образцов было бы более информативным, чем кривые распределения (рис. 8 стр. 10 автореферата и рис 3.8. стр. 67 диссертации).

4. Поскольку способы образования отходов калийного производства и их хранения оказывают существенное влияние на удельную поверхность и размер пор галлитовых отходов (полученных флотационным и галургическим методами) представляется целесообразным оценить их текстурные параметры и влияние последних на кавитационный эффект.

5. В диссертации и автореферате в качестве математического описания процесса очистки приведено лишь двухпараметрическое уравнение, размерность констант скорости отделения примеси в отходах флотационного и галургического обогащения не указана, можно ли их сравнивать?

Заключение

1. Обобщены литературные данные о методах переработки твердых галитовых отходов калийной промышленности, рассмотрены наиболее перспективные из них, позволяющие использовать продукты переработки галитовых отходов в качестве вторичного сырья, изучен опыт реализации технологических процессов обогащения и переработки минерального сырья с помощью ультразвукового воздействия.

2. Определен фазовый состав сульфатных примесей в галитовых отходах в зависимости от способа обогащения сильвинита и условий хранения отходов. Показано, что при галургическом обогащении в карьерной соли сульфат кальция представлен в форме ангидрита и дигидрата, а в галитовом отвале примесь находится только в форме ангидрита. При флотационном обогащении сильвинита CaSO_4 в галите представлен в форме ангидрита вне зависимости от способа складирования отходов. Выявлено, что доля сульфата кальция, локализованного на поверхности галитовых агрегатов, полученных при флотационном обогащении, составляет около 60,5%, а на отходах, полученных при галургическом обогащении – 52,5%. Доля CaSO_4 , прочно удерживаемого галитом за счет адсорбции и окклюзии составляет около 17% и 29% соответственно.

3. Установлено влияние технологических параметров УЗ-обработки на

эффективность процесса очистки галитовых отходов от примесей сульфата кальция. Показано, что УЗ-обработка суспензии галита в турбулентном режиме ($Re=7500$) при соотношении Ж:Т=5:1 с интенсивностью $9,4 \text{ Вт/см}^2$ при амплитуде колебаний 80 мкм в течение 6 мин позволяет достичь степени очистки галита от сульфата кальция не менее 80% .

4. На основании проведенных исследований установлены особенности отделения частиц CaSO_4 от кристаллов галитовых отходов в процессе гидромеханической и ультразвуковой обработки водно-солевых суспензий галита. Показано, что для удаления примесных включений, слабо закрепленных на поверхности крупных кристаллов галита, достаточно гидромеханической обработки. Для очистки от примеси, внедренной в поверхностный слой кристаллов за счет адсорбции и окклюзии, эффективно применение метода ультразвукового воздействия. Установлено, что при УЗ-обработке суспензии галитовых отходов эффективность очистки галита повышается на $24-35\%$ по сравнению с гидромеханической обработкой. Показано, что отделение труднорастворимой примеси CaSO_4 происходит за счет кавитационного эффекта, создаваемого ультразвуковыми колебаниями.

5. Разработана технология ультразвуковой очистки галитовых отходов от примесей сульфата кальция, включающая стадии дробления, классификации, ультразвуковой обработки и гидросепарации суспензии галита с последующим получением раствора хлорида натрия и/или технической соли с остаточным содержанием $\text{CaSO}_4 \leq 0,55\%$. Данная технология может быть востребована в производстве кальцинированной и каустической соды с использованием в качестве сырья твердых галитовых отходов производства хлорида калия ПАО «Уралкалий».

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертации

Диссертационная работа Нисиной Ольги Евгеньевны выполнена на достаточно высоком научном уровне и представляет собой законченную научно-квалификационную работу, о чем свидетельствуют комплексные экспериментальные исследования, единство положений, выносимых на защиту, результатов исследования и выводов.

Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, 2 приложений, списка литературных источников в количестве 147 наименований, содержит 136 страницы текста, в том числе 29 рисунков и 18 таблиц.

Тема диссертационного исследования достаточно полно раскрыта в 3 опубликованных научных работах, в числе которых 2 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ и 1 статья в журнале, индексируемом в международных базах Web of Science и Scopus.

Содержание автореферата и диссертация находятся в полном соответствии, создают целостное представление о проведенных исследованиях, материал логично выстроен и изложен в научном стиле.

Работа соответствует паспорту научной специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ (п. 2 «Технологические процессы (химические, физические и механические) изменения состава, состояния, свойств, формы сырья, материала в производстве неорганических продуктов»).

Результаты исследования Нисиной Ольги Евгеньевны следует квалифицировать как научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технические и технологические решения эффективной ультразвуковой очистки галитовых отходов от примесей сульфата кальция, имеющие существенное значение в области утилизации и переработки промышленных отходов обогатительных предприятий калийной промышленности.

Представленная работа соответствует критериям, установленным в п.9-п.12 «Порядка присуждения ученых степеней в ПНИПУ», утвержденного ректором ПНИПУ от 09.01.2018г, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Нисина Ольга Евгеньевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидат технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:

доцент кафедры «Технологии

неорганических веществ и электрохимических процессов»

ФГБОУ ВО «Российских химико-технологический

университет имени Д.И. Менделеева»,

кандидат технических наук, доцент ___

Диссертация защищена по специальности

05.17.01 – Технология неорганических веществ

Почиталкина Ирина Александровна

« 18 » августа 2020 г

125047, г. Москва,

Миусская пл., 9

тел: 89169480477

e-mail: pochitalkina@list.ru

Подпись Почиталкиной И.А. заверяю:

