


«Утверждаю»
Врио ректора Казанского
национального исследовательского
технологического университета по
научной работе, д.т.н., доцент

Казаков Ю.М.
 2020 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации по диссертационной работе Нисиной Ольги Евгеньевны, выполненной на тему: «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

Диссертационное исследование Нисиной О.Е. посвящено разработке и научном обосновании технологических решений повышения эффективности ультразвуковой очистки галитовых отходов от примесей сульфата кальция. С этой целью были решены следующие задачи:

- определены фазовый состав и дислокация вкраплений CaSO_4 в кристаллах галитовых отходов, образованных при флотационном и галургическом способах обогащения калийных руд;
- оценено влияние ультразвуковых параметров и технологических факторов на эффективность процесса очистки галитовых отходов;
- выявлены особенности отделения частиц CaSO_4 от кристаллов галита в процессе гидросепарации и УЗ-обработки водно-солевых суспензий галита;
- разработаны технологические решения для производства технического раствора и технической соли NaCl с остаточным содержанием сульфата кальция менее 0,55%.

Актуальность темы

При переработке калийно-магниевых руд Верхнекамского месторождения образуются миллионы тонн твердых галитовых отходов, которые занимают огромные территории и представляют опасность для окружающей среды. Основным полезным компонентом таких отходов

является хлорид натрия, служащий сырьем в производстве кальцинированной соды, гидроксида натрия, хлора и т.д.

Переработка твердых галитовых отходов с получением растворов хлорида натрия или технической соли затруднена наличием ряда примесных соединений. Нежелательной примесью при дальнейшем использовании галитового сырья является CaSO_4 , концентрация которого, в ряде случаев, может достигать 3%. Высокое содержание CaSO_4 в галитовых отвалах увеличивает затраты на переработку, повышает вероятность выхода из строя технологического оборудования и снижает качество готовых продуктов. Сейчас для снижения содержания примесей в галитовых отходах производится гидромеханическая и химическая обработка водно-солевой суспензии галита. Эффективность гидромеханической стадии очистки, как правило, не превышает 50%, а использование для доочистки химических соединений, при высоких концентрациях сульфата кальция, сопряжено с повышенным расходом дорогостоящих реагентов и увеличением продолжительности стадии очистки целевого продукта. Таким образом, интенсификация и повышение эффективности процессов очистки галитовых отходов являются важной и актуальной проблемой в технологии получения технической соли и технического раствора хлорида натрия.

Все это в целом свидетельствует об актуальности диссертационного исследования Нисиной О.Е.

Новизна исследований и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

В работе Нисиной О.Е. был установлен фазовый состав сульфатных примесей в галитовых отходах в зависимости от способа обогащения сильвинита и условий хранения галитовых отходов. Показано, что при галургическом обогащении в карьерной соли сульфат кальция представлен в форме ангидрита и дигидрата, а в галитовом отвале только в форме ангидрита. Наличие двухводного сульфата кальция обусловлено открытым способом хранения карьерной соли, который способствует гидратации ангидрита. При флотационном обогащении сильвинита CaSO_4 в галите представлен в форме ангидрита вне зависимости от способа складирования отходов благодаря гидрофобной пленке солянокислого амина на поверхности кристаллов, препятствующей гидратации ангидрита.

Доказана зависимость дислокации примесей CaSO_4 в галитовых отходах от способов обогащения калийной руды. Установлено, что процессы растворения-кристаллизации, непрерывно протекающие в результате галургической переработки руды, способствуют достаточно интенсивному

захвату примесей галитовыми агрегатами за счет окклюзии и адсорбции. При флотационном методе обогащения данные процессы не являются доминирующими, что приводит к локализации примесных частиц, в основном, на поверхности галита. Так, доля сульфата кальция, локализованного на поверхности галитовых агрегатов, полученных при флотационном обогащении, составляет 60,5%, против 52,5% на галитах, сформированных в процессе галургической переработки. В то же время доля CaSO_4 , прочно удерживаемого галитом за счет адсорбции и окклюзии в галургических отходах в 2 раза превышает аналогичный показатель для флотационных отходов.

Выявлены особенности отделения частиц CaSO_4 от кристаллов галитовых отходов в процессе УЗ-обработки водно-солевых суспензий галита. Показано, что отделение труднорастворимой примеси сульфата кальция происходит за счет кавитационного эффекта, создаваемого ультразвуковыми колебаниями.

Определен оптимальный технологический режим процесса очистки галитовых отходов от примесей CaSO_4 при помощи ультразвуковой обработки. Показано, что УЗ-обработка суспензии галита при соотношении Ж:Т=5:1 с интенсивностью 9,4 Вт/см² при амплитуде колебаний 80 мкм в течение 6 мин позволяет достичь степени очистки от сульфата кальция не менее 80%.

Значимость результатов для науки и практики

На основе проведенных научных исследований разработана технология ультразвуковой очистки галитовых отходов от примеси CaSO_4 до остаточного содержания менее 0,55 мас.%. Данная технология может быть использована при переработке галитовых отходов для вторичного применения в химической промышленности.

Проведены пилотные испытания предлагаемых технических решений на промышленной площадке ПАО «Уралкалий». Показана принципиальная возможность использования разработанной технологии для очистки галитовых отходов от примесей сульфата кальция. Для АО «Березниковский содовый завод» разработаны исходные данные для проектирования технологии очистки водно-солевой суспензии галита в производстве кальцинированной соды, позволяющей уменьшить концентрацию примеси CaSO_4 на стадии предварительной очистки и снизить расход химических реагентов необходимых для дальнейшей очистки полученных полупродуктов.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Теоретические основы и практические рекомендации по разработке технологии ультразвуковой очистки галитового сырья от примеси сульфата кальция, изложенные в рассматриваемой диссертации, могут быть использованы на промышленных площадках таких предприятий как АО «Березниковский содовый завод» (г. Березники), ПАО «Уралкалий» (г. Березники), ООО «ЕвроХим – Усольский калийный комбинат» АО «МХК «ЕвроХим» (г. Березники), АО «Каустик» (г. Волгоград), ООО «ЕвроХим-ВолгаКалий» АО «МХК «ЕвроХим» (г. Котельниково), а так же вузами, готовящих специалистов по технологии неорганических веществ: ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)», ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» и др.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Достоверность результатов и обоснованность выводов диссертационного исследования Нисиной О.Е. подтверждены использованием комплекса стандартных современных инструментальных методов исследования, а также воспроизводимостью экспериментальных данных и проверкой их при практической реализации.

Оценка содержания диссертации, ее завершенность в целом, замечания по оформлению.

Диссертационное исследование Нисиной О.Е. представляет собой завершенную работу и оставляет благоприятное впечатление обоснованием и обсуждением результатов, использованием этих результатов для разработки технологий.

В работе обобщены литературные данные по методам переработки твердых галитовых отходов калийной промышленности. Рассмотрены перспективные методы использования галитовых отходов в качестве вторичного сырья. Изучен опыт реализации технологических процессов обогащения и переработки минерального сырья с помощью ультразвукового воздействия. Определен фазовый состав сульфатных примесей в галитовых отходах в зависимости от способа обогащения сильвинита и условий хранения

отходов. Установлено влияние технологических параметров УЗ-обработки на эффективность процесса очистки галитовых отходов от примесей сульфата кальция. Показано, что УЗ-обработка суспензии галита позволяет достичь степени очистки галита от сульфата кальция не менее 80%. Установлены особенности отделения частиц CaSO_4 от кристаллов галитовых отходов в процессе гидромеханической и УЗ-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 ультразвуковой обработке суспензии галитовых отходов эффективность очистки галита повышается на 24-35% по сравнению с гидромеханической обработкой. 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 или технической соли с остаточным содержанием $\text{CaSO}_4 \leq 0,55\%$.

При анализе работы были сделаны следующие замечания.

1. В раздел «Положения, выносимые на защиту» следует выносить установленные автором зависимости, закономерности, механизмы, способы, последовательность технологических операций, их оптимальные параметры и т.д. Результаты исследований – это факты, которые не требуют защиты, если они достоверны.

2. В работе не приводятся результаты, показывающие на каком расстоянии, эффективно действует УЗ-обработка. От этих результатов будет зависеть размеры емкости УЗ-обработки.

3. В целом диссертация оформлена грамотно. Однако, иногда встречаются опечатки, а также на рис 3.8 нельзя разобрать какие кривые относятся к УЗ-обработке, а какие – нет.

4. Непонятно, почему автор в качестве критерия установил содержание сульфата кальция 0,55 %? В результате не потребуются в дальнейшем еще и химическая очистка?

5. стр.103 (Приложение Б) – желательно было бы указать не только название материальных потоков, но и их химический состав.

6. при разработке любой технологии в качестве оптимальных параметров необходимо указать интервал значений (например, $25 \pm 10^\circ\text{C}$),

гарантирующих получение заявляемых результатов (в данном случае очистка до остаточного содержания CaSO_4 менее 0,55%).

7. Нужно уточнить как была отобрана представительная проба из огромных галитовых отвалов, накопившихся там годами и, следовательно, имеющими неоднородный химический состав.

Основные результаты работы доложены и широко обсуждены на конференциях разного уровня, в том числе международных, опубликованы в 3-х статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК для защиты диссертаций. Содержание диссертационного исследования достаточно полно освещено в представленных автором публикациях.


Автореферат отражает содержание диссертации.

Заключение

Диссертация Нисиной О.Е. «Разработка технологических основ ультразвуковой очистки галитового сырья от примеси сульфата кальция», является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, имеющие существенное значения для развития технологии неорганических веществ, соответствует критериям, установленным в п.п. 9-12 «Порядка присуждения ученых степеней в ПНИПУ», утвержденного ректором ПНИПУ от 09.01.2018г, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Соискатель Нисина Ольга Евгеньевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ за разработку и научное обоснование технологических решений повышения эффективности ультразвуковой очистки галитовых отходов от примесей сульфата кальция.

Отзыв рассмотрен на расширенном заседании кафедры технологии неорганических веществ и материалов Казанского национального исследовательского технологического университета (Протокол № 16 от 25.06.2020 г.).

Подпись 

Отзыв с
кафедры

д.т.н., пр

« 30 »



Хацринов А.И.