

РЕЦЕНЗИЯ

от

проф. д-р инж. Емил Георгиев Михайлов,

по дисертационния труд на инж. Лъчезар Костадинов Стаменов, на тема: „Изследване на процеса на кристализация на ферисулфатни соли от отпадъчни разтвори, получени при автоклавно разтваряне на пиритен концентрат“, с научен ръководител доц. д-р инж. Владислава Стефанова

Относно: Дисертационен труд за придобиване на образователната и научна степен „Доктор“ по професионално направление 5.9. Металургия (Металургия на цветните и редки метали).

Автор на Дисертационния труд: инж. Лъчезар Костадинов Стаменов, дисертант към катедра „Металургични Технологии, Енергетика и Електроника“, направление „Металургия на цветните метали и сплави“ при ХТМУ - София.

Позиция на представящия становището: член на Научно жури - рецензент на дисертационния труд

Основание за становището: Заповед на ректора на ХТМУ за определяне състава на Научно жури № Р-ОХ 89 от 06.03.2019 г. по предложение на заседание на Научен съвет към катедра „МТЕЕ“, състояло се на 12.02.2019г. и решение на Научното жури от Учредителното заседание на 07.03.2019 г.

Изисквания за формата и съдържанието на становището съответстват на Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ХТМУ в частта му, засягаща условията за придобиване на образователната и научна степен „доктор“ (чл. 11 .ал.2)

БИОГРАФИЧНИ ДАННИ ЗА ДИСЕРТАНТА

инж. **Лъчезар Костадинов Стаменов** е роден на 14.07.1988 г в гр. Самоков. През септември 2011 г., той защитава ОКС бакалавър в катедра **Химично Инженерство**, след което продължава висшето си образование в катедрата **„Металургия на цветните метали и полупроводникови технологии“**.

През октомври 2012, след отлична защита на дипломна си работа на тема **„Изследване процеса на разтваряне на златосъдържащ пиритен концентрат в автоклав - тестови опити“**, получава образователно-квалификационна степен

„магистър“ по специалността „Металургия на цветните метали и сплави“.

От 2011 година работи в Dundee Precious Metals Chelopech последователно като лаборант, технолог „Проекти пирит“ и технолог „Изследвания и проекти“

ПРЕГЛЕД НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД И АНАЛИЗ НА РЕЗУЛТАТИТЕ:

Дисертационният труд е представен на 109 стандартни страници и съдържа 43 фигури и 32 таблици. Цитирани са 101 източника. Той включва осем раздела: литературно проучване и анализ на изследователските разработки относно оползотворяване на сяркокисели, ферисулфатни разтвори; описание на и теоретичните особености на процеса на кристализация на соли от водни разтвори, термодинамичен анализ на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$; описание на методиките за аналитично и експериментално изследване на процеса на кристализация на ферисулфатни соли; аналитично изследване на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$; експерименталното изследване на процеса на кристализация на амониев ферисулфат додекахидрат - $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; експериментално изследване на процеса на кристализация на ферисулфат хидрат - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; технологични схеми за производство на ферисулфатни соли и икономическа оценка на рентабилността им

Въз основа на направеното литературно проучване е установено че:

- Най-често използвани в металургичната практика методи за отстраняване на фери- йони от разтвора са: хидролизно утаяване на желязо под форма на фери хидроксид, гьотит, ярозит или високотемпературно получаване на хематит в автоклав. И в трите случая рН на разтворите е ~ 3 . Получените утайки, с изключение на хематита, представляват отпадъчни продукти и се депонират в хвостохранилища.
- При висока концентрация на сярна киселина и на фери- йони в разтвора, процесът на редукция на Fe^{3+} до Fe^{2+} е икономически необоснован, поради необходимостта от използване на катализатори като амониев, калиев или натриев цианид, които са силно токсични. Използването на активен въглен в разтвора изисква въвеждане на операции, като декантиране и филтруване, което е свързано с допълнителни разходи.
- Понастоящем ферисулфатните разтвори са намерили практическо приложение само при излугване на уранови и халкопиритни руди. Потенциални възможности

за оползотворяване на ферисулфатните разтвори представлява получаването на фери- и ферисулфатни соли, поради високата им цена и търговско търсене.

- В литературата липсва информация относно оползотворяването на сярнокисели с висока концентрация на фери- йони разтвори, получени след високотемпературно окислително разтваряне на пиритен концентрат. Това налага търсене на нови, иновативни технологии за тяхното оползотворяване с цел получаване на търговски продукти. От икономическа и екологична гледна точка представлява интерес получаването на ферисулфатни соли, които имат висока цена и са търговски продукти.

Направеният литературен преглед позволява на докторанта да формулира основната цел и произтичащите от нея задачи за изпълнение в дисертационния труд – **„Аналитично и експериментално изследване на процеса на кристализация на ферисулфатни соли от отпадъчния разтвор: амониев ферисулфат додекахидрат и ферисулфат хидрат, търговски продукти подходящи за пречистване на битови и промишлени води”**

За постигане на така поставената цел е предвидено да бъдат реализирани следните дейности и задачи:

- Съставяне на методики за аналитично и експериментално изследване на процеса на кристализация на ферисулфатни соли;
- Аналитично изследване на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$;
- Експериментално изследване на процеса на кристализация на амониев ферисулфат додекахидрат - $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ чрез изсолване;
- Експериментално изследване на процеса на изотермична кристализация на ферисулфат хидрат – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$;
- Съставяне на технологични схеми за производството на ферисулфатни соли и икономическа оценка на рентабилността им.

За изследване процеса на кристализация на ферисулфатни соли е проведено експериментално изследване на синтетични и отпадъчен разтвор, получен след разтваряне на пиритен златосъдържащ концентрат в автоклав. На базата на литературния анализ са избрани следните техники: получаване на амониев ферисулфат додекахидрат чрез изсолване с амониев сулфат и изотермична кристализация на ферисулфат хидрат от преситения разтвор.

За постигане на поставените цели са използвани:

- Термодинамичен анализ на областите на стабилност на йонните и нейонни форми на желязото в системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, с която може да бъде описан процесът на кристализация на ферисулфатни соли.
- Методика за изследване на процеса на кристализация на амониев ферисулфат додекахидрат чрез изсолване с амониев сулфат;
- Създаване на методика за построяване на псевдо-тройната диаграма на разтворимостта на амониевия ферисулфат в системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$;
- Изотермичен метод за изследване на процеса на кристализация на ферисулфатни хидратни соли;
- Комплексометричен анализ за определяне на концентрацията на общо желязо;
- Бихроматен метод за определяне концентрацията на двувалентно желязо;
- Тегловен метод за определяне на сулфатна сяра;
- Тегловен метод за определяне на амониеви йони;
- Обеман анализ за определяне на сярна киселина;
- Атомно адсорбционен (ААА) и ICP анализи за определяне на концентрацията на примеси в разтворите и кристалните утайки;
- Рентгенофазов и микроскопски анализи на получените кристални утайки;
- Дериватографски анализ за определяне на адсорбционната и кристализационната вода в получените кристали;
- Съставяне на методика за изчисляване рентабилността на производствата на амониев ферисулфат додекахидрат и ферисулфат хидрат (CAPEX и OPEX).

Експерименталното изследване на процеса на кристализация на амониев ферисулфат додекахидрат - $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ е проведено със синтетични и отпадъчен разтвор, получен при автоклавно разтваряне на златосъдържащ пиритен концентрат в автоклав.

Определени са основните технологични параметри на процеса на кристализация на AFS: излишък на реагента; температурата; време на кристализацията и скорост на

разбъркване върху добива и морфологията на кристализиращата сол и влиянието на концентрацията на сярната киселина в разтвора върху областта на кристализация на амониев ферисулфат додекахидрат в псевдо-тройната система - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$.

При проведеното експериментално изследване на процеса на кристализация на ферисулфат хидрат - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ са използвани два варианта на процеса на кристализация на: ферисулфат хидрат от синтетични разтвори и отпадъчен разтвор при стайна температура и ферисулфат хидрат от синтетични разтвори и отпадъчен разтвор при висока температура.

Въз основа на проведените експериментални опити са предложени технологични схеми за производството на два търговски продукта от отпадъчен разтвор, получен след автоклавно разтваряне на пиритен концентрат: амониев ферисулфат додекахидрат – $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ от отпадъчен ферисулфатен разтвор и ферисулфатна сол съдържаща ферикопиапит - $\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, паракокуимбит - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и ромбоклаз - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ от отпадъчни ферисулфатни разтвори чрез изпаряване и кристализация

Направена е икономическа оценка на рентабилността на производство на AFS чрез изсолване с амониев сулфат, с производителност 700000 т/год. отпадъчен разтвор и е установено, че получаването му е икономически рентабилно. Изчислените оперативни разходи възлизат на 139,65 EUR/тAFS. Това позволява да се твърди, че производството на AFS ще бъде рентабилно, дори при увеличаване на оперативните разходи с 30 % (181,55 EUR/тAFS).

Икономическата оценка на процеса на производство на ферисулфатна сол, включващо изпаряване на 70 % от обема на изходния разтвор и последващата кристализация при 20 °C показва, че капиталовите разходи са по-високи (490,20 EUR/т) в сравнение с тези за производството на AFS. Основната причина са значителните разходи за изпаряване и охлаждане на разтвора. Изчислените с 30 % оперативните разходи възлизат на 637,26 EUR/т и незначително надвишават търговската цена на техническата ферисулфатна сол.

ХАРАКТЕРИСТИКА И ОЦЕНКА НА ПРИНОСИТЕ В ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

В резултат на проведените изследвания са формулирани приноси с научен и научно-приложен характер:

Приноси с научен характер

1. Построени са комбинирани Eh-pH диаграми на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, с които може да бъде описан процесът на кристализация на ферисулфатни соли от отпадъчния разтвор, получен след разтваряне на пиритен концентрат. Определено е влиянието на температурата върху йонните и нейонните форми на веществата, присъстващи в системата.
2. Установено е, на базата изчислените стойности на енергията на Гибс (ΔG) и построените Eh-pH диаграми, че основен термодинамичен параметър, влияещ върху вида на кристализираща сол, е температурата. При температура 25 °C най-голяма е вероятността за кристализация на ферикопиапит - $\text{Fe}_{4.67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ и най-малка на образуване на паракокуимбит - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. С повишаване на температурата над 100°C вероятността за кристализация на паракокуимбит съществено нараства. Кристализацията на безводен $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ е възможна само при температури > 200 °C.
3. Построена е псевдо-тройна диаграма на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Доказано е, че присъствието на свободна сярна киселина в отпадъчния разтвор (60 g/L) разширява областта на кристализация на амониевия ферисулфат додекахидрат.
4. Предложен е механизъм на термично разлагане на паракокуимбита и желязния хидроген сулфат хидрат, който се основава на химичния, рентгенофазовия и дериватографски анализи на получените кристални утайки. Установено е, че при термичното третиране на двете ферисулфатни соли е възможно получаване на корнелит - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и на безводен ферисулфат - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Научно-приложни приноси

1. Определени са оптималните технологични параметри на процеса на кристализация на AFS от отпадъчния разтвор, получен след автоклавно разтваряне на пиритен концентрат: излишък на реагента – 100 %; температура - 3,5 °C; време на изсолване - 120 мин. и скорост на разбъркване - 100 обр⁻¹. Получената сол е търговски продукт, отговарящ на

стандарт ACS Chemical reagent CAS №: 7783-83-7 H315-H319 и може да се използва за пречистване на промишлени води.

2. Предложена е методика за определяне на химичните формули на кристалните утайки от амониев ферисулфат додекахидрат. Тя се основава на масовия добив на получените кристали, техния химичен състав и атомните тегла на елементите: Fe, SO₄²⁻, NH₄⁺ и вода. Изчислената относителна грешка на предложения метод е ~ 4 %.

3. Доказана е възможността за кристализация на ферисулфат хидрат (ферикопиапит - Fe_{4.67}(SO₄)₆(OH)₂·20(H₂O) от отпадъчния разтвор чрез предварително изпаряване на 70 % от обема на разтвора и кристализация при стайна температура. Получената сол е търговски продукт, отговарящ на стандарт ANSI/AWWA B406-97 и може да се използва за пречистване на промишлени води.

4. На база проведеното аналитично и експериментално изследване са предложени принципи блок-схеми за оползотворяване на отпадъчния разтвор, получен след автоклавно разтваряне на пиритен концентрат. И двата варианта позволяват включване в общата схема на автоклавното разтваряне на пиритен златосъдържащ концентрат.

От направения в дисертацията литературен обзор и анализ на състоянието може да бъде обобщено, че в научен и научно-приложен аспект стоят редица актуални задачи, свързани с разгледаните в дисертацията въпроси. На базата на това може да се заключи, че **темата на дисертационния труд е актуална.**

Решенията в дисертацията задачи и получените резултати също са **АКТУАЛНИ.**

Дисертантът демонстрира висока степен на познаване на състоянието на проблема и творчески интерпретира, развива и прилага теоретичния материал.

ОЦЕНКА НА СЪОТВЕТСТВИЕТО МЕЖДУ АВТОРЕФЕРАТА И ДИСЕРТАЦИЯТА

Авторефератът е изготвен на 51 страници. Той правилно и точно отразява съдържанието и основните приноси на дисертационния труд. Спазено е изискването на чл. 11 на Правилника на ХТМУ за съответствие между автореферата и дисертационния труд. Може да се обобщи, че авторефератът съдържа всички основни части на дисертационния труд, поради което може да се приеме, че съответствието между тях е много добро.

МНЕНИЕ ЗА ПУБЛИКАЦИИТЕ НА ДИСЕРТАНТА ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА

Съдържанието на всички публикации е пряко свързано с темата на дисертацията.

Представени са 3 публикации, от които две в Journal of Chemical Technology and Metallurgy, рефериран и индексирани в Scopus и една в Russian Journal of Applied Chemistry, два доклада в пълен текст на конференции в България чужбина и три постерни представяния с участието на докторанта в университетски научен форум. Те напълно отразяват проведените в дисертацията експерименти.

Статиите са научно издържани и в тях са представени резултатите от дисертационния труд.

КРИТИЧНИ БЕЛЕЖКИ И КОМЕНТАРИ

Нямам критични бележки и коментари по текста на дисертацията и публикациите върху които тя е изградена.

ЛИЧНО ВПЕЧАТЛЕНИЕ ЗА ДИСЕРТАНТА

Познавам дисертанта като отговорен студент и един много уважаван инженер

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение смятам, че всички поставени в дисертацията цели са постигнати успешно.

Публикуваните резултати и приносите в представената от инж. Лъчезар Костадинов Стаменов дисертация за получаване на научната степен „Доктор“ по научна специалност 5.9 Металургия (Металургия на цветните и редки метали) на тема: „Изследване на процеса на кристализация на ферисулфатни соли от отпадъчни разтвори, получени при автоклавно разтваряне на пиритен концентрат“ **са достатъчни по значимост, а самият труд притежава всички качества за получаване на научната степен „Доктор“,** съгласно изискванията на ЗРАСРБ, Правилника за приложението му

и Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ-София.

На база на анализа на съдържанието на дисертационния труд, автореферата и публикациите и във връзка с това, че дисертантът е изпълнил изискванията на Закона за РАСРБ и ПНСЗАД и Правилника на ХТМУ давам положителна оценка на дисертацията и си позволявам да предложа на уважаемото научно жури да приеме и оцени положително дисертацията, представена инж. Лъчезар Костадинов Стаменов и да му присъди образователната и научна степен „**доктор**“ по научна специалност 5.9 Металургия (Металургия на цветните и редки метали).

Изготвил рецензията:

/проф. д-р инж. Емил Михайлов/

София, 14. 03.2019