

РЕЦЕНЗИЯ
от доц. д-р инж. Иван Найденов Груев

на 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“**
за придобиване на образователната и научна степен „доктор“ по научна специалност
5.9 Металургия (Металургия на цветните и редки метали)

Авторът на рецензията доц. д-р инж. И. Груев е член на научното жури (Заповед на Ректора на ХТМУ № Р-ОХ 89/06.03.2019). На проведено Учредително заседание на журито на 07.03.2019 е избран за рецензент на дисертационния труд.

Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на кандидата

<i>Образование и обучение</i>		
Година	Висше училище	Форма на обучение
октомври 2007 - септември 2011 г.	ХТМУ – София	Бакалавър, специалност – Химично инженерство
септември 2011 - ноември 2012 г.	ХТМУ-София	Магистър – Металургия на цветните метали и полупроводникови технологии
	ХТМУ-София	Докторантура на тема: „Изследване на процеса на кристализация на ферисулфатни соли от отпадъчни разтвори, получени при автоклавно разтваряне на пиритен концентрат“
01.01.2018-01.12.2018	Академия за лидери и мениджъри	Курс по AutoCAD 2D, METSIM, Презентационни умения
<i>Професионален опит и реализация</i>		
Година	Работодател	Длъжност
октомври 2011 г. до декември 2014 г.	Dundee Precious Metals Chelopech	Технолог „Проекти пирит“ със задачи: Организиране, планиране, ръководство и изпълнение на изследователска програма в промишлени условия.
декември 2014 до настоящия момент	Dundee Precious Metals Chelopech	Технолог „Изследвания и проекти“ със задачи: • Ръководство на проекти свързани с оптимизация на технологични режими в компанията. Организиране и извършване на контролни и изследователски дейности с цел подобрене и оптимизиране на технологичния процес на Обогатителната фабрика • Разработване на работни инструкции, методики и процедури за безопасно изпълнение на изследователски дейности.

Фундаменталната образователна подготовка и придобитата професионална квалификация на инж. Стаменов е позитивен атестат и обективна предпоставка за реализиране на професионалните си качества.

Научни интереси

Научните интереси на дисертанта се формират както в периода на обучението му в магистърската степен така и в процеса на разработване на дисертационния труд. Не трябва да се пренебрегва ориентацията му към научно - изследователска тематика при изпълнение и на

служебните му задължения като технолог в минно-обогатителната компания „Dundee Precious Metals Chelopech“.

Научните интереси на инж. Стаменов могат да се реферират в следните тематични направления:

- Планиране и извършване на изследователска дейност в лабораторни и промишлени условия на флотационната технология за обогатяване на златосъдържащи пиритни концентрати (процеси, реагенти, схеми и др.);
- Изследване на окислителното разтваряне на златосъдържащ пиритен концентрат чрез използване на автоклавни процеси;
- „Аналитично и експериментално изследване на кристализационни процеси на железни соли;
- Експериментално проучване на възможностите за синтезиране на реагенти за пречистване на битови и промишлени води;
- Използване на термодинамични методи за анализ на многокомпонентни системи с цел дефиниране на следващи етапи в експериментални изследвания.

Получените резултати от изследователските разработки са отразени в някои от научните публикации, цитирани в автореферата и дисертационния труд.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите

Дисертационният труд съдържа 109 страници, 43 фигури и 32 таблици. В литературното проучване са цитирани 101 източника (7 броя на български и руски език и 94 броя на английски език).

В увода на автореферата и дисертацията ясно и точно са дефинирани целите и задачите на изследванията, като експерименталните резултати и заключения представени в следващите раздели напълно корелират с поставената цел, т. е. налична е логическа връзка и последователност между идея и последващата и реализация.

Дисертацията е структурирана в 8 раздела:

А. Литературно проучване и анализ на изследователски разработки относно оползотворяване на сяроокисели, ферисулфатни разтвори. Обхванат е широк спектър от изследвания, които имат пряка връзка с обекта на изследването – желязосъдържащи разтвори с различен генезис, методи за третирането им, теоретична и експериментална информация за кристализационни процеси. Представени са обосновани и логични изводи и констатации.

Б. Теоретични основи на процеса на кристализация на соли от водни разтвори. В този раздел авторът представя в лаконична, но ясна и точна редакция теоретични закономерности на отделните стадии на кристализационните процеси - термодинамиката и кинетиката на кристализация от разтвори; образуване и стабилност на преситени разтвори; механизъм и кинетика на образуване на кристалните зародиши, в т. ч. хомогенното образуване на зародиши; нарастване на кристалите и прекристализация; влияние на условията на кристализация върху качеството на продукта (степената на пресищане, температурата, разбъркването); присъствие на разтворени и неразтворени примеси. В коментара относно степената на онечистване на кристалната фаза с неизоморфни примеси считам за целесъобразно авторът да направи по подробно описание на зависимостта - по-висока степен на онечистване, при получаване на по-ситнокристален продукт и при по-висока степен на агрегираност на кристалите (стр. 30 от дисертацията).

В. Термодинамичен анализ на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

От термодинамична гледна точка, процесът на кристализация на ферисулфатни соли от сяроокисели разтвори, съдържащи фери- и феро- йони, е коректно да се опише с четворната система $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, като се идентифицират присъстващите в различните фазови области съединения или фази. Данни и изводи по това теоретично изследване са представени в дисертацията.

Авторът е използвал налична информация от серия публикувани изследвания през периода 1996 – 2015 г. (литературни източници [72], [73], [74], [75], [76], [77], [78], [79], [80]).

Дисертантът описва, въз основа на информацията в [72 -74], възможните 13 бр. железни съединения, които могат да се утаят в зависимост от потенциала на системата, температурата и концентрацията на фери- или феро- йони в разтвора - хематит, магнетит, гиотит, хидратирани железни оксиди, брусит, хидроксониев ярозит, малентерит, розенит, шомолнокит, ромбоклаз, кокуимбит, корнелит, желязо-хидрокси-сулфати и др.

С помощта на Ramap вибрационна спектроскопия [75], е представена информация за присъствието на ромбоклаз в разтвори само при много ниска концентрация на Fe^{3+} (от $2,10^{-3}$ до $0,5$ М) и висока киселинност ($\text{pH} = 2,5 - 1,25$). При висока концентрация на фери йони и ниска киселинност ромбоклаза се разлага.

Термодинамичния анализ включва и коментар на модел за широка област от състави и температури от 25 до 150 °C в системата: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ [76].

Представени са резултати от моделно изследване на две трикомпонентни системи: $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{O}$ [77]. За изчисляване на модела и построяване на тройните диаграми са използвани метода на минимизиране на енергията на Гибс и компилативен метод за постепенно усложняване на системата. За усъвършенстване на модела са включени данни за активността на йоните и разтворимостта на ферисулфата в чиста вода.

В този раздел на дисертацията по подходящ начин са илюстрирани графични зависимости на разтворимостта на ферисулфата в сяронокисели разтвори в температурния интервал 25 - 110 - 140 °C, получени от моделни изследвания и потвърдени от експериментална проверка [78].

Въз основа на проведения от дисертанта термодинамичен анализ на четворната система са направени обосновани и убедителни изводи, който служат като теоретична основа за последващите експериментални изследвания.

Г. Методики на аналитично и експериментално изследване на процеса на кристализация на ферисулфатни соли.

Реализацията на поставените в дисертационния труд цели, в това число и експерименталните изследвания, изискват използване на надеждни методики и апаратурно оборудване за получаване на възпроизводими крайни резултати. Докторантът е представил в този раздел информация за използваните методики:

- Методика за изчисляване и построяване на Eh-pH диаграми на цитираната по-горе псевдотройна система;
- 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;
- Аналитични методики за определяне на химични състави на ферисулфатни соли и матерни разтвори;
- 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;
- Обмен 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;
- Дериватогравски анализ за определяне на абсорбционната и кристализационната вода в получените кристали;

- Съставяне на методика за изчисляване рентабилността на производствата на амониев ферисулфат додекахидрат и ферисулфат хидрат (CAPEX и OPEX).

Този набор от 14 броя използвани методики доказва три позитивни обстоятелства:

1. Докторантът не само е проучил подробно методологията за провеждане на теоретични и експериментални изследвания, но ги е усвоил като инструмент за проучване.
2. Наличието на комбинация от 9 броя използвани аналитични методики е предварителна гаранция за получаване на достоверни резултати от експерименталните изследвания.
3. Добър атестат на дисертацията е използването на методика за изчисляване рентабилността на производствата на различни по състав железни соли.

Д. Аналитично изследване на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Представен е термодинамичен на системата с отчитане влиянието на температурата върху възможните химични взаимодействия, като са изчислени стойности на енергията на Гибс на възможните химични взаимодействия. Установено е, че в температурния интервал 25 - 100 °C с най-голяма термодинамична вероятност е първоначално образуването $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а впоследствие и на фери- комплексите: $\text{Fe}(\text{OH})_4$. Вероятността за образуване на ферисулфатните йони FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ и FeHSO_4 е много малка. Авторът извършва правомерен анализ на температурните зависимости на образуване на ферисулфати и техните комплекси показва и уточнява вероятността за последователността за образуване на ферисулфатни комплекси.

По изчислителен метод са построени Eh-pH диаграми на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Получена е информация за влияние на концентрацията на желязо и сярна в разтвора върху равновесния състав на системата при различни температури и изпарителен режим на 70 % от обема на разтвора.

За проследяване на промените в областите на стабилност на йонните и нейонните видове на желязото и сярата с повишаване на температурата на кристализация са построени комбинирани Eh-pH диаграми в различни температурни интервали и променлива концентрация на желязо и сярна. Идентифицирани са областите на стабилност на различните фази, „присъствието“ им при различни температури и концентрации. На основа на проведеното аналитично, термодинамично изследване на четворната система са направени коректни и правомерни изводи и констатации.

Е. Експериментално изследване на процеса на кристализация на амониев ферисулфат додекахидрат (AFS) - $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Проведено е със синтетични и отпадъчен разтвор, получен при автоклавно разтваряне на златосъдържащ пиритен концентрат в автоклав, с ясно формулиране на две основни цели:

Първа цел: *Определяне на 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*

Характерна особеност на разтворите получени при автоклавно разтваряне на златосъдържащ пиритен концентрат е високата концентрация на фери- йони (над 60 g/L) и присъствието на свободна сярна киселина (60,2 g/L). С цел интензифициране процеса на кристализация са добавяни кристални зародиши от $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

За определяне на оптималното количество на реагента амониев сулфат е проведена серия опити със стехиометрично количество реагент и с 75, 100, 150 и 200 % излишък. Анализът на получените резултати показва, че при стехиометрично количество на амониев сулфат, при постоянни други условия, няма добив на кристали. Максимален добив – 54,7 %, се достига при 200 % излишък на амониев сулфат и време на кристализацията 2 часа.

Изчислените стойности на скоростта на кристализация показват, че добавянето на излишък на амониев сулфат до 150 % води до увеличаване скоростта на изсолване, след което тя незначително се понижава.

За установяване влиянието на температурата и времето на изсолване са проведени опити при изохорни условия при 100 % излишък на амониев сулфат без и с разбъркване на разтвора. За провеждане на процеса на изсолване при температура 10 °C и 3,5 °C са използвани съответно: 30 % разтвор на NH_4Cl във вода и смес от вода и лед. От получените резултати е установено, че максимална степен на извличане (91,8 %) на фери- йони в амониевия ферисулфат се достига при температура 3,5 °C и време на кристализацията - 120 минути. Изчислената скорост на кристализация е 124 пъти по-висока от тази, получена при температура на кристализация 10 °C и време три денонощия. В графичен вид е показана динамиката на изменение на концентрацията на фери- и феро- йони при провеждане на процеса на кристализация в охлаждаща смес (вода и лед). Опитът е проведен със синтетичен разтвор. Установено е, че през първите 15 минути концентрацията на фери- йони в разтвора рязко намалява (18,2 g/l), след което скоростта на процеса на кристализация на AFS видимо се забавя и след 60 минути почти не се променя. Увеличаването на концентрацията на сярна киселина може да се обясни с намаляване обема на разтвора в резултат на образуване на хидратирана сол на амониев ферисулфат.

В раздел 6 да дисертацията е представен снимков материал илюстриращ външният вид на кристалните утайки при различни условия. Коментирана е морфологията на кристалните утайки, за идентифициране на фазовия им състав им е използван рентгенофазов анализ. Във всички проби е идентифицирана фазата, съответстваща на амониев ферисулфат додекахидрат $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Авторът на дисертационния труд е представил експериментални резултати от изследването на процеса на кристализация на AFS от разтвор, получен след автоклавно разтваряне на пиритен концентрат. Резултатите показват, че след два часа кристализация при температурата 3,5 °C, добивът на кристалите достига 91,4 %, а полученият матерен разтвор е с висока концентрация на сярна киселина (109 g/l).

Представена е дифрактограма и снимки (увеличения 500X и 1000X в три режима: SEI, BEC и SPI) на образци на получената кристална утайка, която показва, че както при синтетичните разтвори, идентифицираната фаза съответства на кристалната сол – амониев ферисулфат додекахидрат.

Напълно аргументирано и логично авторът отбелязва, че от практическа гледна точка, освен едрината на получените кристали, от изключително значение е тяхната чистота. В тази връзка са представени данни за съдържанието на примесите в получените кристали, определени с помощта на ICP-OES анализ. Анализът на химичния състав показва, че те съдържат 99,8 % чисто вещество – AFS и съответстват на стандарт ACS Chem.Reagent CAS №:7783-83-7 H315-H319. С цел повишаване на чистотата на получената сол, от присъстващите в получената от нас утайка примеси, йоните на Fe^{2+} предварително могат да бъдат окислени до Fe^{3+} йони. За отстраняване на медта могат да се използват широко използвани в металургичната практика методи като сулфидно утаяване или циментация с железни стружки.

Втора цел: *Определяне влиянието на концентрацията на сярната киселина в разтвора върху областта на кристализация на ферисулфат додекахидрат в псевдо-тройната система - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$.*

От теоретична и практическа гледна точка, както отбелязва автора, представлява интерес определянето на областта на кристализация на AFS в присъствието на свободна сярна киселина.

Възприето е етапно изследване със следните хронологично свързани стадии:

1. Построена е диаграмата на кристализация на AFS в тройната система $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ (фиг. 6.6. на дисертацията) по таблични данни, цитирани в [95], за разтворимостта на AFS в тройната система. Анализът на диаграмата показва, че областта на кристализация на чисто съединение амониев ферисулфат додекахидрат в тройната диаграма е сравнително малка.
2. Присъствието на свободна сярна киселина в отпадъчните ферисулфатни разтвори обуславя условието, че кристализацията на амониев ферисулфат додекахидрат ще протича в четворната системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$. Тъй като построяването на

четворната диаграма изисква пространствено изображение, авторът е възприел по-разбираем начин на представяне - построяване и представяне на псевдо-тройна диаграма на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{/H}_2\text{O}$, построена при температура 18 °C, при постоянно отношение $\text{H}_2\text{SO}_4\text{/H}_2\text{O}$.

3. Тестови опити за построяване на псевдо-тройната диаграма на системата. Процесът на кристализация е проведен при температурата 18 °C и време на задържане 2 часа при изотермични условия. В матерните разтвори е определена концентрацията на общото желязо и на амониевите йони. Получените резултати показват, че химичните състави на кристалните утайки (с изключение на тест A17 и A18), почти не се различават. Добивът на кристалите на амониев ферисулфат додекахидрат варира от 2,59 до 97,78%. Въз основа на химичния анализ на получените кристали са определени техните химични формули.
4. Резултатите за състава на утайките, получени от тестовите изпитания са имплантирани в построената от автора псевдо-тройна диаграма на системата, т. е. върху диаграмата са нанесени всички изследвани състави. На същата диаграма за сравнение са нанесени експерименталните точки в тройната диаграма $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ цитирана в [95]. Резултатите показват, че присъствието на свободна сярна киселина в разтвора води до разширяване на областта на кристализация на AFS. Това се дължи на присъствието на общ йон (SO_4^{2-}) в разтвора, който намалява разтворимостта на AFS и по този начин влияе благоприятно върху процеса на кристализация.

Въз основа на проведените изследвания са направени убедителни и аргументирани изводи и констатации:

- Определени са оптималните технологични параметри на процеса на изсолване на амониев ферисулфат додекахидрат от разтвори с концентрация на фери- йони и на сярна киселина (над 60 g/l): 100 % излишък на реагента - амониев сулфат; температура 3,5 °C; време - 120 минути и скорост на разбъркване - 100 обр⁻¹.
- Построена е псевдо-тройна диаграма на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{/H}_2\text{O}$ за концентрация на свободна H_2SO_4 60 g/l. Установено е, че присъствието на свободна сярна киселина в разтвора влияе благоприятно върху процеса на кристализация на AFS, като разширява областта на кристализация.
- Предложена е методика за изчисляване на химическата формула на кристализиращото вещество въз основа на добива и химичния състав на получените кристали. Относителната грешка на метода е ~ 4 %.
- На база проведеното експериментално изследване е доказана възможността за получаване на търговски продукт, Полученият продукт отговаря на стандарт ACS Chemical reagent CAS №: 7783-83-7 H315-H319

Ж. Експериментално изследване на процеса на кристализация на ферисулфат хидрат - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

При проведеното експериментално изследване, е използвана построената от Р. Kobylin и др. [77] тройна диаграма на системата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. На експериментална проверка са подложени 2 режима - кристализация на ферисулфат хидрат от синтетични разтвори и отпадъчен разтвор при стайна и при висока температура.

При първият режим е изследвано влиянието на количеството изпарена вода върху процеса на кристализация. При всички опити са добавяни кристални зародиши от ферисулфат. От представените графични зависимости е установено, че съставите на изходните синтетични и отпадъчни разтвори не попадат в областта на кристализация на ферисулфат хептахидрат. С увеличаване обема на изпарената вода, те се изместват в посока на областта на кристализация на $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Установено е, че процесът на кристализация започва след изпаряване на 70 % от обема на изходните разтвори, при изпарение над 70 % матерен разтвор отсъства. Процесът на

кристализация на ферисулфата от отпадъчния разтвор протича със съутаяване на присъстващите в него примеси

За определяне на фазовия състав на кристалните утайки, получени след различен изпарителен режим (70 и 75 %) са подложени на рентгенофазов анализ. Получените дифрактограми показват, че основните фази в кристалните утайки при различна степен на изпарение имат различен фазов състав.

Кристалните утайки от двата режима са анализирани за съдържание на примеси, като е установено, че при отсъствие на матерен разтвор онечистването с примеси е по значимо.

За оценка на практическата приложимост на получените кристални утайки, техния химичен състав е сравнен с два стандарта: ANSI/NSF Standard 60 за пречистване на питейна вода [97] и ANSI/AWWA B406-97 за пречистване на промишлени води [98]. Установено е, че кристалите, получени при 70%-но изпарение по химичен състав отговарят на стандарт ANSI/AWWA B406-97 и могат да се използват за пречистване на промишлени води. Кристалната утайка, получена при 75%-но изпарение, не отговаря на двата стандарта, поради завишените съдържания на As, Pb и Mn.

С определен теоретичен и практически принос са резултатите, получени при изследване кристализацията на ферисулфат хидрат от синтетични и отпадъчни разтвори при висока температура. Въз основа на получените резултати от изследването (дифрактограми на кристалните утайки, получените термогравиметрични (TG) и диференциални (DTA) криви) е предложена хипотеза за 4-степенен механизъм на разлагане на кристалните утайки, илюстриран с конкретни химически взаимодействия.

I етап на термичното разлагане на кристалните утайки, загуба на адсорбирана от паракокуимбит вода и дехидратацията на железен хидроген сулфат.

II етап на термично разлагане - дехидратация на паракокуимбит до корнелит и частична дехидратация на ромбоклаз.

III етап - пълно отстраняване на кристалната вода.

IV етап, (температурен диапазон 280-700 °C) - не се наблюдава значимо изменение в масата на пробите. Според [64] това се дължи на изпаряването на киселината.

Значителна промяна в масата на пробите се наблюдава при температура ~750 °C, което съответства на термичното разлагане на безводния ферисулфат до хематит Fe_2O_3 и серен триоксид.

Получените резултати се потвърждават от проведения в [62] термогравиметричен анализ на разлагане на паракокуимбита - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и в [64] на ромбоклаза - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Анализът на резултатите показва, че по-значими разлики в масите на пробите се наблюдават само през първия етап, където протичат процеси на отстраняване на адсорбираната вода и частична дехидратация на кристалите. През другите етапи разликите са незначителни, което напълно потвърждава механизма на разлагане на получените кристали. На практика това дава възможност за получаване на точно определени ферисулфати при нагряване в даден температурен интервал.

Получените данни за съдържание на примеси в кристалните утайки, получени от отпадъчен разтвор показват, че при всички опити съдържанието на примеси в получените кристали е значително. Това се дължи на липса на матерен разтвор и съутаяване на всички примеси.

За оценка на практическата приложимост на получените кристали е направен сравнителен анализ на химическите им състави с двата стандарта - ANSI/NSF Standard 60 [97] за пречистване на питейна вода и за пречистване на промишлени води ANSI/AWWA B406-97 [98]. Констатирано е, че при всички опити съдържанието на As, Pb и Mn в получените кристали надвишава допустимите норми.

3. Съставяне на технологични схеми за производство на ферисулфатни соли и икономическа оценка рентабилността им.

Въз основа на проведените аналитични и експериментални изследвания дисертантът определя като възможни търговски продукти амониев ферисулфат додекахидрат и ферисулфатна сол с комплексен фазов състав. Предлагат се две принципни балансови схеми за получаване на тези продукти с конкретни основни и спомагателни операции. Технологичните параметри на

процесите (разход на реагентт, температура, продължителност на кристализация, скорост на разбъркване и др.) са взаимствани от лабораторните проучвания лично дело на автора.

Материалните баланси и на двете схеми са направени с помощта на програмен продукт HSC Chemistry ver.9.7. Приблизителните капиталови разходи по всички статии са изчислени по последната версия на метода на Bridgewater [85]. Установено е, че по рентабилен е варианта за получаване на AFS чрез изсолване с амониев сулфат в сравнение с този за синтез на на ферисулфатна сол

3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд

Има пълно съответствие между автореферат и дисертационен труд.

4. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд

Представената справка за приносите обективно отразява претенциите на автора за лични постижения в теоретичен и приложен аспект. Научните преноси са свързани с установяването на конкретни термодинамични закономерности при третирането на избрания обект на изследване, които са позволили на автора обосновано да структурира и проведе експерименталните изследвания. Основните научни приноси могат да се разглеждат като обогатяване на съществуващо научно знание и научни постижения в практиката. Дефинираните научно-приложни приноси напълно съответстват и точно корелират с получените резултати от изследванията.

5. Мнение за публикациите на дисертанта по темата на дисертационния труд

Всички съобщения диференцирани от автора като научни публикации (3 броя), участия в международни конференции (2 броя) и участия в национални и университетски научни форуми (4 броя) са по темата на дисертационния труд.

6. Критични бележки и коментари

Поставените цели и задачи в дисертационния труд на инж. Стаменов са постигнати пълноценно в резултат на прилагането на интегриран подход за извършване на изследователски проучвания – целенасочено и обоснована литературно проучване, прилагане на богат арсенал от термодинамичен инструментарий, опитни изследвания с използването на модерна апаратура, имплантиране на експерименталните резултати в конкретни балансови технологични схеми с оценка на технико-икономическите им характеристики.

- На стр. 30 от дисертацията е записано, че чрез промиване, най често със студена вода може да се отстрани само онази част от примесите, която е на повърхността или в откритите пори на кристалите. Този коментар е направен въз основа на собствени наблюдения и от опита на дисертанта, или е ползвана информация от литературен източник ?
- В дисертацията и автореферата има заглавие „Съставяне на методика за изчисляване рентабилността ... (CAPEX и OPEX)“. Тази методика не е съставена от автора, а е използван метода на Bridgewater (85).
- На стр. 4 от автореферата, ред 1,2 отгоре – неясен коментар.
- Във въведението на дисертацията и литературното проучване (стр. 8) еднозначно се определя, че желязото при пирометалургичните процеси се разпределя между щейн и шлага. Това е валидно основно за металургията на медта и частично за металургията на никела, но не и за всички пиропроцеси в цветната металургия.
- На стр. 12 от дисертацията, като недостатък на ярозитния метод се отбелязва използването като реагент само на амоняк. Използват се и други реагенти.
- На стр. 19 от дисертацията са цитирани като катализатори амониев, калиев и натриев цианид при редукцията на Fe^{3+} до Fe^{2+} . Това не се ли отнася предимно за благородните метали ?

7. Лични впечатления за дисертанта

Получил съм ги в процеса на обучение на инж. Стаменов в магистърската степен, разработване на дисертацията му и отзиви от специалисти в колегията. Притежава солидна теоретична подготовка и проявява определен интерес към разработване на приложни проекти, създадени в резултат на задълбочени проучвания и теоретична обосновка на процесите и явленията. Впечатляващи са високите компютърни умения и езиковата култура на инж. Стаменов. Притежава високо ниво и на математическа подготовка, което му позволява по точен начин да обработи и представи резултати от проведени изследвания.

Проявява и качества за консултантска и педагогическа дейност - технически ръководител на студенти от университета Лиеж при разработването на дипломни работи. Член в държавната изпитната комисия при Катедра по обогатяване и рециклиране в същия университет

Комплексна оценка за дисертанта – ерудиран специалист със сериозен потенциал за професионална реализация в научна област и инженерна дейност.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представеният дисертационен труд на инж. Л. Стаменов има комплексен характер, методологически и експериментално разработен в логическа последователност с получени убедителни експериментални резултати и с несъмнени научни и приложни приноси. Докторантът илюстрира симбиоза между професионално проведено теоретично и експериментално изследване с последваща ясна и обоснована практическа перспектива за реализация.

Това ми дава основание да предложа на Научното жури инж. Лъчезар Костадинов Стаменов да придобие образователната и научна степен „Доктор“ по научната специалност 5.9. Металургия (Металургия на цветните и редки метали).

19.03.2019 г.

Рецензент:

(доц. д-р инж. И. Груев)