

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Молдурушку Маргариты Очур-ооловны «Разработка технологии извлечения мышьяка из отходов аммиачно-автоклавного передела кобальтсодержащих руд», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Диссертация Молдурушку Маргариты Очур-ооловны посвящена разработке технологии извлечения мышьяка из отходов аммиачно-автоклавного передела арсенидных никель-кобальтовых руд Хову-Аксынского месторождения. В работе отмечается, что добыча и переработка мышьяксодержащих руд, дальнейший их металлургический передел являются основными источниками загрязнения мышьяком окружающей среды. Значительную опасность для окружающей среды и человека представляют хвостохранилища обогатительных фабрик, отвалы металлургических и химических производств, содержащие тяжелые металлы, мышьяк и другие вредные компоненты, особенно отвалы старых закрытых производств. В настоящее время проблема защиты окружающей среды приобретает все большую остроту в связи с угрозой мышьякового загрязнения старых отвалов. В этих условиях особенного внимания заслуживает проблема утилизации и обезвреживания мышьяксодержащих отходов. Переработка отходов мышьяка экологически небезопасна и представляет сложную техническую проблему, которая включает либо их комплексную переработку, либо дальнейшее безопасное хранение. В настоящее время мышьяксодержащие отходы, накопленные в хвостохранилищах, образовавшихся в результате разработки Хову-Аксынского месторождения, в условиях контакта с окружающей средой, подвергаются ветровой и водной эрозии и представляют серьезную опасность для региона, гидроизоляция хранилищ отходов со временем нарушается, что приводит к риску загрязнения природных вод. Кроме этого, отвалы могут рассматриваться как техногенные месторождения с возможным вовлечением их в переработку, которая позволит извлечь из них ценные компоненты (Co, Ni, Cu,

Ag). Удаление мышьяка увеличивает ценность такого техногенного сырья и перспективу вовлечения его в хозяйственную деятельность. Этим определяется **актуальность** диссертационной работы Молдурушку Маргариты Очур-ооловны

Научная новизна исследования и полученных диссертантом результатов заключается в том, что Молдурушку М.О. установлены оптимальные технологические параметры извлечения мышьяка из шлама в раствор. Технология извлечения мышьяка в раствор при оптимальных условиях обжига и выщелачивания позволяет снизить содержание мышьяка в кеке выщелачивания до 0,3–0,5 мас. % в сравнении с исходным материалом (4,4 мас. %). В процессе осаждения мышьяка из раствора при нейтрализации до $\text{pH} = 3$ получен сульфид мышьяка со степенью осаждения 99,5 %. Предварительное осаждение кремниевой кислоты из раствора при 60°C и нейтрализации до $\text{pH} 8\text{--}9$ с последующим прокаливанием позволяет получить отдельные продукты диоксида кремния и сульфида мышьяка. Определено, что степень извлечения мышьяка в раствор зависит от температуры обжига: максимальная степень извлечения мышьяка в раствор (92 %) наблюдается при температуре 740°C за счет того, что при этой температуре термодинамически возможно взаимодействие с карбонатом натрия арсенатов ряда $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{AlAsO}_4 - \text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 - \text{FeAsO}_4$. При повышении температуры обжига от 800°C до 860°C степень извлечения мышьяка в раствор понижается до 62 %, что связано со смещением равновесия в направлении образования малорастворимых арсенатов.

Диссертационная работа Молдурушку М.О. имеет традиционную структуру и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы из 168 наименований, приложений.

В первой главе представлен обзор литературных источников по способам удаления мышьяка из технологических процессов, методам обезвреживания и переработки мышьяксодержащих отходов. Рассмотрены экологические аспекты хранения и влияния отходов на окружающую среду, возможность вовлечения в переработку отходов с предварительным удалением мышьяка в малорастворимую сульфидную форму, что позволит извлечь из получаемого

кека ценные компоненты, снизить негативное воздействие отвалов на окружающую среду.

Во второй главе представлена характеристика объекта исследования, приведены схемы лабораторных установок, методики и методы исследования.

В третьей главе был изучен состав отходов, исследовано поведение мышьяка в растворах выщелачивания. Определено, что шламы имеют сложный состав, включающий карбонатные, силикатные и алюмосиликатные составляющие, характеризуются повышенным содержанием мышьяка, железа, незначительным содержанием серы. Установлен ряд минералов мышьяка, содержащихся в шламе. Предположено, что при длительном хранении отходов, устойчивые соединения мышьяка трансформируются в растворимые формы, о чём свидетельствуют высокие концентрации мышьяка в водных вытяжках.

В четвертой главе приведены результаты исследований технологических процессов извлечения мышьяка из отходов. Проведенные исследования показали возможность извлечения мышьяка из отходов посредством сульфидизирующего обжига и комбинированной технологии. Установлено, что сульфидизирующий обжиг результативен при высоких температурах предварительного прокаливания и последующего сульфидирования материала (900–950°C). Данный способ требует высоких температур и специального оборудования для нагрева и улавливания получаемых сульфидных возгонов мышьяка и сернистых газов.

Более перспективной технологией для исследования является комплексная технология, включающая: процесс низкотемпературного обжига шлама в смеси с карбонатом натрия; последующее водное выщелачивание огарка с получением нетоксичного кека и переводом мышьяка в щелочной раствор; осаждение мышьяка из раствора в виде сульфида. Проведена серия опытов по отработке оптимальных параметров процессов: по составу шихты, температурам и времени обжига; режимам выщелачивания и осаждения сульфида мышьяка.

В процессе обжига шлама с карбонатом натрия могут протекать реакции в ряду $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ – AlAsO_4 – $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$ – $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$ – $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$ – $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2$ – $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ – FeAsO_4 . Рассчитанные энергии Гиббса показывают, что при 740°C

все арсенаты в указанном ряду взаимодействуют с карбонатом натрия с образованием растворимого Na_3AsO_4 . Результаты опытов показали, что наибольшая степень извлечения As в раствор от 85 до 92 % достигается при 740°C при соотношении шлам/ Na_2CO_3 1:1 и в интервале $640\text{--}740^\circ\text{C}$ для трехкомпонентной системы шлам/ Na_2CO_3 /уголь 1:1:0,1. Добавка угля в шихту положительно влияет на перевод мышьяка в растворимую форму. Высокая степень извлечения As в раствор отмечена при продолжительности обжига 1,5 часа. При повышении температуры обжига более 800°C извлечение As в раствор понижается до 62 %, что объясняется, на основании термодинамических исследований, образованием малорастворимых арсенатов.

Выщелачивание проводилось водой при температуре 80°C . Определены кинетические характеристики процесса выщелачивания. Установлено оптимальное соотношение фаз.

Для удаления кремния переработка раствора выщелачивания проведена в две стадии: на первой стадии из раствора при 60°C путем нейтрализации до pH 8–9 осаждали кремниевую кислоту, на второй стадии при pH=3 из фильтрата при добавлении раствора хлороводородной кислоты осаждали сульфид мышьяка. В опытах для осаждения кремния и мышьяка использовали арсенатный раствор, полученный в реакторе опытно-промышленной установки.

Предложена аппаратно-технологическая схема извлечения мышьяка из отходов.

Практическая значимость работы заключается в том, что впервые разработана комбинированная технология извлечения мышьяка из отходов комбината «Тувакобальт» путем обжига шлама с карбонатом натрия, водного выщелачивания, осаждения сульфида мышьяка из раствора. Проведение процесса обжига и последующего выщелачивания при оптимальных технологических условиях позволяет снизить содержание мышьяка в продукте выщелачивания в 7 раз по сравнению с исходным материалом. Технология апробирована в укрупненном масштабе на опытно-промышленной установке. Очищенный от мышьяка кек водного выщелачивания рекомендован в качестве сырья для извлечения металлов и затем для получения керамических изделий.

На основе продукта выщелачивания были получены образцы керамических материалов. Результаты исследований использованы в учебном процессе. Разработанная технология принята в качестве основы технологического процесса извлечения мышьяка из отходов комбината «Тувакобальт» и имеет экологическое значение для предотвращения последствий загрязнения гидросферы, атмосферы и почв мышьяком. Полученные результаты перспективны для последующего развития и коммерциализации, важны для социально-экономического развития региона.

Достоверность полученных результатов и выводов подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов исследования, баз данных термодинамических свойств соединений, успешными испытаниями в укрупненном масштабе процесса обжига отходов, процессов водного выщелачивания и осаждения сульфида мышьяка из раствора с использованием опытно-промышленной установки, хорошей воспроизводимостью результатов экспериментов и соответствию математических методов, описывающих процесс выщелачивания. Термодинамическое моделирование проведено на базе современных компьютерных программ.

Содержание и название диссертационного исследования соответствуют паспорту специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ, а именно п. 4: «Способы и последовательность технологических процессов переработки сырья, побочных и промежуточных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты» и п. 5 «Способы и последовательность технологических операций и процессов защиты окружающей среды от выбросов неорганических веществ».

Содержание диссертации достаточно полно отражено в публикациях соискателя с соавторами, результаты исследования опубликованы в рецензируемых журналах («Химическая технология», «Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение», «Фундаментальные исследования», «Естественные и технические науки»), неоднократно

докладывались на научных конференциях, получен патент РФ на изобретение. Автореферат диссертации соответствует содержанию диссертационной работы.

Диссертация оформлена в соответствии с принятыми правилами, написана грамотно и оставляет хорошее впечатление.

В качестве **замечаний** можно отметить следующее:

1. Количество выделенного мышьяка в результате выщелачивания, по-видимому, может быть увеличено за счет другой схемы организации промывки кека выщелачивания после фильтрации. Автором предлагается промывка кека горячей водой на фильтре. В этом случае происходит, как правило, только замещение жидкой фазы. При этом диффузия в раствор вскрытых соединений из твердой фазы затруднительна. Для увеличения выхода целевого продукта в раствор целесообразно после фильтрации твердую фазу удалять и осуществлять ее промывку в аппарате с мешалкой с последующей повторной фильтрацией. В этом случае диффузия вскрытых соединений из твердой фазы в раствор значительно облегчается, значительно увеличивается, на основании наших исследований, выделение из твердой фазы целевого продукта. Промывку, в этом случае, тоже можно осуществлять не водой, а раствором, например, щелочи или соды. Возможно, что исследование процесса промывки станет темой дальнейших исследований автора.

2. Кинетику процесса выщелачивания целесообразно было бы привести в обозначениях, принятых для гетерогенных процессов: степень превращения вещества в зависимости от времени.

3. Автором описан в диссертации (с.82) способ очистки арсенатного раствора от мышьяка замораживанием. Неясно, для какой цели автором предлагается этот способ в разработанной технологии.

4. В диссертации и автореферате имеются другие неясности. В частности, на с.115 диссертации концентрация соляной кислоты описывается соотношениями: 1:1; 1:50 (Вероятно это разбавление). В автореферате на с.13 пишется, что степень извлечения мышьяка в раствор составляет 85-91%, на с.14 пишется, что максимальная степень извлечения мышьяка в раствор составляет 92%. Вероятно, что диапазон на с.13 должен быть изменен: 85-92%.

Заключение

Диссертационная работа Молдурушку М.О. по актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов соответствует п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013, № 842. Диссертация Молдурушку М.О. является законченной научной квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, связанной с разработкой технологии извлечения мышьяка из отходов аммиачно-автоклавного передела арсенидных никель-кобальтовых руд Хову-Аксынского месторождения.

Автор диссертационной работы, Молдурушку Маргарита Очур-ооловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ.

Ведущий научный сотрудник
ФГБУН «Удмуртский федеральный
исследовательский центр» Уральского
отделения Российской академии
наук,
д.-р. хим. наук

Петров Вадим Генрихович

13.11.2018 г.

Почтовый адрес: 426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34
Телефон: (3412) 218-955, +7-909-061-34-91
Электронная почта: petrov@udman.ru,

Подпись д.-ра хим.наук Петрова В.Г.

Заверяю

Директор ФГБУН «Удмуртский
федеральный исследовательский центр»
Уральского отделения Российской
академии наук,
д.-р. физ.-мат.наук, проф.

Альес Михаил Юрьевич