

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Азопкова Сергея Валерьевича на тему:
«Комплексные титансодержащие коагулянты: синтез и применение»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 1.5.15 Экология.

На отзыв представлена кандидатская диссертация Азопкова Сергея Валерьевича на 153 страницах, состоящая из введения, 3 глав, заключения, списка литературы из 125 наименований и трех приложений. Работа содержит 42 таблицы и 35 рисунков.

Одним из широко применяемых методов очистки природных и сточных вод является коагуляционный, эффективность применения которого в значительной степени определяется видом и характеристиками применяемых коагулянтов. Поэтому рецензируемая работа, которая посвящена синтезу и применению новых комплексных титансодержащих коагулянтов из различных видов минерального сырья, в том числе из отходов производства, несомненно является актуальной и практически значимой.

Во введении дается краткое обоснование необходимости проведения данной работы, показаны цели, задачи, научная и практическая значимость работы, представлены методы исследований.

В первой главе «Аналитический обзор» представлен обзор литературы по теме диссертации. Кратко рассмотрены механизм коагуляции дисперсных систем с применением гидролизующихся коагулянтов: солей алюминия, железа, титана и их смесей. Приведен перечень применяемых и производимых в РФ неорганических коагулянтов, объемы их производства, области применения. Рассмотрены способы получения и эффективность применения алюмо-, железо- и титансодержащих коагулянтов, в том числе переработкой лейкоксеновых титановых руд. На основе обзора литературы определены цели и задачи исследований.

Во второй главе «Экспериментальная часть» представлены результаты проведенных исследований по синтезу титансодержащих коагулянтов. Определен количественный элементный и оксидный состав исходного сырья для синтеза титан-содержащих комплексных коагулянтов: кварц-лейкоксенового концентрата и титанового коагулянта на его основе, нефелинового концентрата и синтетического брусита. Основное внимание в главе 2 уделено изучению влияния вида и концентрации кислотного реагента на растворимость чистого и входящего в состав титанового коагулянта гидроксида алюминия и определению солевого состава продуктов синтеза.

Рассмотрены условия синтеза комплексных коагулянтов путем кислотного выщелачивания нефелинового концентрата и синтетического брусита. С помощью рассчитанных термодинамических параметров диссертантом определены приоритетные химические реакции в процессе получения комплексных коагулянтов. Рентгенофазовым методом идентифицирован компонентный химический и процентный состав синтезированных коагулянтов. Найдено максимальное предельное содержание тетрахлорида кремния в растворе тетрахлорида титана, обеспечивающее его стабильность при хранении и замедляющее образование активной кремниевой кислоты.

Продуктами синтеза явились четыре образца комплексных титан-алюмосодержащих коагулянтов, к которым относятся твердый сульфатный коагулянт (КК-45), полученный модификацией существующего титанового коагулянта, производимого АО «Ситтек», твердый сульфатно-хлоридный коагулянт (КСХК) на основе гидроксида алюминия, жидкий титан-нефелиновый коагулянт (ТНК) на основе нефелинового концентрата и жидкий титаномагниевого коагулянт (ТМК) на основе синтетического брусита.

К достоинствам выполненных соискателем исследований следует отнести оптимизацию условий синтеза коагулянтов КК-45 и КСХК, позволившую автору получить коагулянты в твердом виде без применения дополнительного нагрева и дополнительной сушки готовых продуктов, а также синтез коагулянтов КК-45 и ТМК, содержащих растворимые формы солей титана в виде титанил сульфата и оксихлорида титана, соответственно.

Результаты проведенных исследований были использованы АО «Ситтек» при разработке технических условий ТУ 20.13.31-003-87707082-2017 литера «0» «Коагулянт титановый».

В третьей главе представлены результаты лабораторных исследований по определению эффективности применения синтезированных комплексных коагулянтов при очистке реальных сточных и природных вод, отличающихся содержанием растворенных и нерастворимых примесей. Для сравнения были испытаны традиционные коагулянты (сульфат и оксихлорид алюминия) и их смеси с чистыми солями титана. Все образцы синтезированных алюмосодержащих коагулянтов показали более высокую эффективность и при более низких дозах по сравнению с традиционными коагулянтами как при очистке сложных по составу, концентрированных сточных вод (фильтрат полигона твердых бытовых отходов), нефтесодержащих сильноминерализованных пластовых вод, жиросодержащих сточных вод молокоперерабатывающего завода, так и при очистке поверхностных природных вод.

Полученные результаты, по мнению соискателя определяются улучшенными электрокинетическими и адсорбционными показателями синтезированных алюмосодержащих коагулянтов, которые оценивались на основе проведенных измерений дзета-потенциала и размеров частиц нерастворимых продуктов гидролиза коагулянтов.

Титано-магниевого коагулянт рекомендован соискателем для очистки щелочных сточных вод от взвешенных веществ, что было подтверждено экспериментами по очистке промывных вод производства бетона. Проведенные расчеты затрат на реагенты при использовании КК-45 и КСХК на примере коагуляционной очистки фильтрата полигона твердых бытовых отходов показали снижение затрат на 20% по сравнению с сульфатом алюминия.

Работа выполнена на современном научном уровне. Автореферат диссертации дает адекватное представление о работе.

Основные результаты исследований представлены в 30 научных работах, в том числе две статьи опубликованы в изданиях, представленных в международных базах данных Scopus и Web of Science, две статьи в журналах, рекомендованных ВАК, получен 1 патент на изобретение.

Резюмируя рассмотрение диссертации, автореферата и опубликованных работ по теме диссертации соискателя, Азопкова С.В., можно сделать следующие выводы.

1. Актуальность рецензируемой работы обусловлена ее востребованностью, необходимостью расширения ассортимента неорганических коагулянтов и повышения эффективности коагуляционной очистки природных и промышленных сточных вод, решения экологических проблем путем использования отходов производства для синтеза коагулянтов.

2. Научная новизна работы заключается в следующем.

-Изучены условия кислотного растворения гидроксида алюминия, входящего в состав титанового коагулянта с применением серной и соляной кислот и тетрахлорида титана.

- Изучена эффективность применения тетрахлорида титана в качестве кислотного реагента для выщелачивания оксидов металлов из нефелинового концентрата и синтетического брусита.

-Исследована стабильность растворов тетрахлорида титана в присутствии кремниевых соединений

3. Практическая значимость работы

- Синтезированы образцы трех видов комплексных алюмо-титановых коагулянтов и один образец магний-титанового коагулянта, обладающих повышенной коагулирующей активностью по сравнению с существующими коагулянтами.

- Подтверждена эффективность смесевых коагулянтов на основе сульфата и хлорида алюминия, содержащих 5-10 % солей титана.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных методов исследований (спектроскопия, рентгенодифрактоскопия, электронная микроскопия и др.), стандартных методик аналитического контроля и оборудования.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Диссертация Азопкова С.В. представляет интерес для специалистов и исследователей в области обогащения полезных ископаемых, очистки природных и сточных вод, в других отраслях промышленности.

По отдельным главам диссертации и реферату имеются следующие замечания:

Замечания по главе 1 «Аналитический обзор»:

1. Аналитический обзор дает только общие представления о синтезе и применении коагулянтов разных типов без глубокой проработки литературных данных о механизме процессов и технологических параметрах, влияющих как на синтез, так и применение коагулянтов.

2. Представленный перечень заводов-изготовителей СА и ОХА и объемов их производства не дает никакой информации для определения цели и задач исследований.

3. Поскольку соискатель не имеет отношения к производству титанового коагулянта, желательно было бы рассмотреть способ его получения и эффективность в главе 1, а не в главе 2 «Экспериментальные исследования»

4. Отсутствуют заключительный сравнительный анализ известных способов синтеза и эффективности применения разных видов существующих коагулянтов, что могло бы способствовать обоснованию выбранных цели и задач исследований.

5. Имеются грубые ошибки в тексте и таблице 2 главы 1, например:

-На стр. 19 при описании технологии получения сульфата алюминия утверждается: «Процесс нейтрализации ведут таким образом, чтобы, образующийся раствор содержал не более 8 масс. % сульфата алюминия (по Al_2O_3), что неверно, на самом деле - не менее 15%

-В таблице 2 дается содержание сульфата алюминия в жидких товарных продуктах 10-20% по оксиду алюминия, чего не может быть, поскольку максимальная растворимость сульфата алюминия составляет 7,5-8%.

На стр. 40 положительно заряженные катионы гидроксититана, показаны с разными по знаку степенями окисления и названы отрицательными частицами.

Замечания по главе 2 «Экспериментальная часть»

1. Отсутствует раздел с описанием методик проведения экспериментов, что создает трудности в оценке полученных данных. В частности непонятно какой метод применяли для определения дзета-потенциала частиц, нет описания методики измерений.

2. В качестве объекта исследований подробно охарактеризован кварц-лейкоксенный концентрат, который не используется соискателем в качестве исходного сырья для синтеза комплексных коагулянтов.

3. Поскольку соискатель воспроизводит известные процессы синтеза производимых в РФ коагулянтов на основе гидроксида алюминия (титановый коагулянт, сульфат алюминия, оксихлорид алюминия), желательно было бы сравнить найденные параметры и характеристики полученных коагулянтов с условиями получения и характеристиками образцов выпускаемых товарных продуктов.

4. Вызывает сомнение вывод о том, что при модификации титанового коагулянта, содержащего хлорид алюминия, водным раствором серной кислоты, возможна реакция хлорида алюминия с серной кислотой. Ввиду известной высокой активности хлорида алюминия в реакциях гидролиза, вероятнее всего, сначала проходит реакция гидролиза хлорида алюминия с водой и образованием нерастворимого гидроксида алюминия, который затем растворяется под действием серной кислоты с образованием сульфата алюминия.

5. Не идентифицирован по аналогии с другими коагулянтами фазовый солевой состав титан-нефелинового коагулянта ТНК, дан только его элементный состав.

6. Желательно бы в конце главы 2 дать общую сравнительную характеристику оптимальных условий синтеза всех образцов полученных комплексных коагулянтов, их химический состав, в том числе содержание растворимой и нерастворимой части, что облегчило бы анализ результатов исследований и обоснование коагулирующей активности реагентов, рассмотренной в главе 3.

7. Текст недостаточно хорошо отредактирован. Встречаются неточные формулировки названий разделов, рисунков, ошибки в тексте. Например, названия раздела 2.2.3 «Технологии получения комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта» и рисунка 13 (схема получения этого коагулянта) не соответствует изложенным результатам. В разделе показано, что получен сульфатный коагулянт КК45, а не сульфатно-хлоридный. Примером текстовой ошибки является формула Стокса на стр. 66.

Замечания по главе 3 «Исследование коагуляционной эффективности солей титана и комплексных коагулянтов»

1. Не обоснован выбор видов промышленных сточных вод, на которых проводились исследования.

2. Не вполне понятен выбор поверхностных природных вод для проверки коагулирующей способности магнией содержащего коагулянта ТМК и хлорида магния, которые образуют гидроксиды магния только в щелочной среде. При этом следует отметить, что хлорид магния, содержащийся во всех природных водах, обычно не используют в качестве коагулянта, а удаляют из воды в процессе умягчения.

