

Отзыв официального оппонента

доктора технических наук, доцента, заместителя директора по технологической политике Российской ассоциации водоснабжения и водоотведения, заведующего кафедрой экологической и промышленной безопасности РТУ МИРЭА Самбурского Г.А. 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.

Представленная на рецензию диссертационная работа Азопкова Сергея Валерьевича состоит из введения, 3 глав, заключения по проделанной работе, библиографического списка и 3 приложений. Диссертация изложена на 153 страницах машинописного текста, содержит 42 таблицы, 35 рисунка, библиографический список из 125 литературных источников.

Актуальность работы не вызывает сомнений и подтверждается все большим вниманием к повышению эффективности процессов очистки воды, что соответствует целям и задачам Федерального проекта «Экология», а также новым Федеральным проектам, включая проект «Экономика замкнутого цикла». Предлагаемые автором работы решения, связанные с вовлечением отходов производства в качестве реагентов для очистки сточных и природных вод от различных загрязняющих веществ, является чрезвычайно актуальной проблемой, решение которой соответствует требованиям обеспечения экологической безопасности, а разработанные автором работы химико-технологические решения в области получения высокоэффективных коагулянтов из вторичных ресурсов позволяют позиционировать диссертационное исследование, как полностью соответствующую требованиям специальности 1.15.15 – Экология.

Научная новизна. В диссертационной работе С.В. Азопкова получены следующие результаты: разработаны и синтезированы новые комплексные титансодержащие реагенты как из чистого сырья, так и из различных отходов промышленного производств (нефелиновый концентрат, технический брусит), обладающие высокой эффективностью коагуляционной очистки в процессах водоподготовки и водоочистки различных природных и сточных вод.

Практическая значимость материалов диссертационной работы заключается в разработке совершенно новых технологий по производству

различных комплексных титансодержащих коагулянтов, содержащих незначительные количества соединений титана, что позволит сократить расход классических алюминийсодержащих коагулянтов и при этом сохранить или увеличить эффективность очистки сточных или природных вод.

В **первой главе** обоснована актуальность и показана степень разработанности темы диссертации, сформулирована ее цель и основные задачи, описана научная новизна и практическая и теоритическая значимость работы. Также приведен обзор научной литературы, посвященной способам получения алюминий-, железо- и титансодержащих реагентов, применяемых в настоящее время в процессах коагуляционной очистки природных и сточных вод. Проанализированы достоинства и недостатки использования классических алюминий- и железосодержащих коагулянтов, а также соединений титана в процессах очистки воды.

Во **второй главе** приведены характеристики исходных веществ (объектов исследований), методы анализа и методики проведения исследований. Представлены данные по компонентному составу используемого сырья и полученных продуктов. Также автором представлены рекомендуемые технологические параметры для получения комплексных титансодержащих коагулянтов.

Первоначально диссертантом Азопковым С.В. проведен анализ исходного сырья кварц-лейкоксового концентрата, используемого единственным производителем на территории Российской Федерации для получения титанового коагулянта. Выявлены основные недостатки получаемого по такой технологии титанового коагулянта, заключающиеся в значительном содержании непрореагировавшего гидроксида алюминия и оксида титана, что приводит к увеличению образующегося коагуляционного шлама, повышенному расходу коагулянта и, как следствие, увеличению стоимости процесса очистки воды. Ввиду этого, с целью снижения затрат на производство и применение титансодержащего реагента автором предложены альтернативные технологии синтеза комплексных реагентов из более дешевого сырья - отхода обогащения апатит-нефелиновой руды – нефелиновый концентрат и производства огнеупорных материалов – синтетический брусит, основным компонентом которого является MgO .

В главе 2.3 диссертации изложены результаты исследований влияния условий синтеза на состав получаемых комплексных титансодержащих коагулянтов. Азопковым С.В. была доработана технология получения

алюмо-титанового коагулянта из чистого сырья ($\text{Al}(\text{OH})_3$ и TiCl_4). Однако, доработка уже существующей технологии получения титанового коагулянта не позволяет получить продукты с меньшим содержанием нерастворимой фракции (менее 25 %), состоящей из непрореагировавшего гидроксида алюминия и TiO_2 .

В связи с вышеизложенным, с целью снижения количества непрореагировавшего гидроксида алюминия и диоксида титана, автором была предложена совершенно иная концепция технологии получения титаносодержащего реагента сульфатным методом. Диссертант провел исследования взаимодействия серной кислоты и гидроксида алюминия в различных соотношениях. Полученные результаты позволили разработать концепцию сульфатного метода получения реагента.

В главе 2.3.3 представлены результаты исследований по получению комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта сульфатным способом на базе титанового коагулянта и 45%-ного раствора серной кислоты. Полученный образец реагента был маркирован «КК-45». Представлены данные по составу полученного КК-45 и было выявлено, что в составе комплексного коагулянта присутствуют кристаллогидраты $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, непрореагировавший $\text{Al}(\text{OH})_3$, и продукт взаимодействия диоксида титана и серной кислоты - TiOSO_4 . Автором подобраны условия синтеза, позволившие добиться увеличения выхода продукта в 2 раза по сравнению с аналогом промышленного способа получения титанового коагулянта. На основании полученных данных разработаны технические условия на производство КК-45. Однако предложенная технология характеризуется существенным технологическим недостатком – выделением паров соляной кислоты в процессе синтеза, что требует дополнительных решений для реализации данной технологии.

В этой связи, в главе 2.3.4 разработана новая технология для получения комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта методом химической дегидратации. Технология получения комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта состоит из двух этапов. На первом этапе была реализована частичная нейтрализация (80% от стехиометрического количества) гидроксида алюминия концентрированной серной кислотой, а на втором остаток гидроксида алюминия нейтрализовался раствором TiCl_4 . Автором рассчитаны термодинамические параметры синтеза и представлены протекающие реакции. Установлено, что оптимальная концентрация TiCl_4 , участвующего в процессе нейтрализации гидроксида

алюминия должна составлять 20 %. Представлен состав комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта, где основными компонентами являются сульфаты, хлориды алюминия и титанилсульфат.

Недостаток разработанных технологий получения КК-45 и комплексного сульфатно-хлоридного реагентов заключается в использовании дорого сырья – гидроксида алюминия. В связи с этим, с целью снижения затрат на производство комплексных коагулянтов диссертант использовал в качестве алюминий содержащего сырья промышленный отход обогащения апатит нефелиновых руд – нефелиновый концентрат. Выбор данного сырья обусловлен достаточно высоким содержанием в его составе (до 30 %) оксида алюминия, являющимся основным компонентом, участвующим в технологии получения комплексного коагулянта.

Автором показано, что водные растворы тетрахлорида титана более эффективны в процессе растворения оксида алюминия по сравнению с соляной кислотой. В связи с этим, в последующем проводились исследования по оценке эффективности обработки нефелинового концентрата растворами $TiCl_4$ различных концентраций. И было установлено, что применение в качестве выщелачивающего реагента растворов тетрахлорида титана действительно позволяет повысить степень выщелачивания алюминия по сравнению с растворами соляной кислоты. Однако наличие в составе нефелинового концентрата кремния приводит к началу процессов гелирования системы. Полученные образцы титан-нефелинового коагулянта все еще обладают недостатками, заключающимися в низком содержании активного компонента (хлорид алюминия), значительным содержанием хлоридов/оксихлоридов титана и ограниченным временем хранения реагента.

Раздел 2.3.6 посвящен получению комплексного титан-магниевого коагулянта. Для получения коагулянта автор использует в качестве магнийсодержащего сырья отход производства – синтетический брусит, где основным компонентом является оксид магния. Синтетический брусит растворяли в растворах $TiCl_4$ или соляной кислоты в эквивалентных концентрациях. Диссертант установил, что эффективность выщелачивания магния из синтетического брусита водными растворами $TiCl_4$ превышает эффективность выщелачивания растворами соляной кислоты. На основании полученных результатов сделан вывод, что процесс синтеза титан-магниевого коагулянта обладает недостатком, заключающийся в

невозможности получения жидкого реагента с меньшим содержанием титана и автор рекомендует его получать и применять локально для очистки конкретного вида сточных вод.

В третьей главе диссертационной работы исследовались закономерности и механизмы коагуляционной очистки воды с применением разработанных комплексных титансодержащих реагентов и различных солей титана по сравнению с традиционными алюминийсодержащими коагулянтами при очистке различных природных и сточных вод. Автором доказано, что поверхностные характеристики дзета-потенциалы продуктов гидролиза традиционных алюминий-содержащих и комплексных титансодержащих коагулянтов, а также солей титана противоположны друг другу. Диссертант в своей работе доказал, что применение комплексных коагулянтов способствует повышению эффективности коагуляционной очистки различных сточных и природных вод благодаря протекающим процессам нейтрализации зарядов и повышенной сорбционной поверхности продуктов гидролиза коагулянтов.

Диссертант продемонстрировал, что для очистки фильтрата полигона ТКО использование раствора тетрахлорида и разработанных в ходе диссертационной работы комплексных титансодержащих позволяет обеспечить высокую эффективность снижения значений ХПК и содержания взвешенных веществ по сравнению с традиционными коагулянтами.

Также, полученные автором комплексные титансодержащие коагулянты продемонстрировали высокую эффективность по сравнению с сульфатом алюминия в процессе удаления нефтепродуктов, снижения цветности и содержания взвешенных веществ из пластовой воды, образующейся в процессе нефтедобычи.

Выявлено, что полученные в работе диссертанта комплексные коагулянты позволяют повысить эффективность очистки сточных вод молочной промышленности по показателям ХПК, жиров и содержанию взвешенных веществ по сравнению с традиционными железом- и алюмосодержащими реагентами.

Полученные из промышленных отходов комплексные магнийсодержащий и титан-нефелиновый коагулянты доказали свою эффективность в процессе очистки щелочных сточных вод строительной и машиностроительной отраслей промышленности. Установлено, что при высоких значениях рН применение комплексных титан-магниевых

коагулянтов более эффективно в отношении основных показателей качества сточных вод строительной отрасли.

Автором также показана возможность использования полученных ряда комплексных коагулянтов в процессах водоподготовки природной воды Московского водозабора Сходненского деривационного канала.

Полученные результаты опубликованы в 30 научных работах, из которых 2 статьи в журналах, представленных в международных базах данных Scopus и Web of Science, 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, получен 1 патент на изобретение.

В качестве замечаний необходимо отметить следующее:

1. На стр.4 автором указано, что применяемые алюминий- или железосодержащие коагулянты демонстрируют недостаточную эффективность. Автору следует указать на тот факт, что предлагаемые комплексные коагулянты, которые изготавливаются из отходов химических производств актуальны с экологических позиций и прежде всего для очистки сточных вод. В рамках процессов осветления воды, особенно питьевой, где коагуляция – основной способ для поверхностных водных источников – применение коагулянтов сопровождается требованиями по остаточной концентрации алюминия и железа, и существует фактический запрет на использование реагентов, произведенных из отходов.

2. На стр.20 в таблице 2 представлены данные о производимых коагулянтах на основе сульфата алюминия. Полагаю, что указанные концентрации по активному веществу более, чем 8.2% массовых представлены не точно.

3. На стр.105 справедливо показано, что тетрахлорид титана и оксихлорид алюминия имеют разнонаправленный дзета-потенциал. Но следовало бы уточнить, что обнуление дзета-потенциала будет происходить с учетом концентраций веществ, составляющих комплексный коагулянт.

4. На стр.111 в таблице представлены данные по эффективности оксихлорида, однако на рисунке 24 данные по оксихлориду отсутствуют и по тексту не комментируются.

5. На стр.112 следует пояснить существенно завышенную стоимость сульфата железа и корректность расчета соответствующих затрат на данный реагент.

6. На стр.112, таблица 38, стр.124, табл.40, стр.127 было бы корректнее в колонках по остаточным концентрациям титана и алюминия указать «ниже предела обнаружения» методики анализа.

7. На стр.127 следует уточнить, что в новой редакции гигиенических нормативов (СанПиН 1.2.3685-21) остаточная концентрация алюминия – 0,2 мг/дм³, а не 0,5 мг/дм³. Это не влияет на корректность экспериментальных данных.

8. При очистке сточных вод было бы корректно сравнить остаточные концентрации алюминия с требованиями по качеству для сбросов на основании требований к водоемам рыбохозяйственного назначения (ПДК рыбхоз для алюминия – 0,04 мг/дм³, а для титана – 0,06 мг/дм³), а не только показать соответствие требованиям гигиенических нормативов, характеризующих поверхностные водные объекты хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

Указанные замечания не влияют на общее положительное впечатление от диссертационного исследования и во многом имеют редакционный характер.

Автореферат диссертации полностью отражает содержание диссертационного исследования.

Достоверность результатов и обоснованность основных выводов автора подтверждается использованием взаимодополняющих современных методов исследования, значительным объемом лабораторных и опытно-промышленных апробаций, а также выступлениями на конференциях международного и всероссийского уровня, публикациями в ведущих научно-технических изданиях, включая журналы из перечня ВАК и Scopus.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Диссертация Азопкова С.В. является научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технические, технологические или иные решения и разработки, имеющие существенное значение для процессов очистки сточных вод, снижения нагрузки на окружающую среду и вовлечения отходов производства в хозяйственный оборот. Диссертация Азопкова С.В. представляет интерес для специалистов и исследователей в области физико-химической очистки сточных вод и в области переработки отходов. С результатами диссертации необходимо ознакомить предприятия, занимающиеся производством коагулянтов, на которых осуществляется коагуляционная очистка сточных вод, а также университеты, обеспечивающие подготовку специалистов в области охраны окружающей среды, такие, в частности, как Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Алтайский

государственный технический университет, Ивановский государственный технологический университет и др.

Представленная диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, предусмотренным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523 ст от 17 сентября 2021 г, а ее автор, Азопков Сергей Валерьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.5.15 Экология.

Официальный оппонент,

Доктор технических наук, доцент,
Заместитель исполнительного
директора Российской ассоциации
водоснабжения и водоотведения,
Заведующий кафедрой Экологической и
промышленной безопасности РТУ МИРЭА



Самбурский Г.А.

24.03.2023

Самбурский Георгий Александрович – Российская ассоциация водоснабжения и водоотведения, заместитель исполнительного директора по технологической политике, доктор технических наук (специальность 03.02.08 Экология (технические науки) и 05.23.04 Водоснабжение, канализация, строительные системы охраны водных ресурсов)

Адрес места работы: 119330, Москва, ул.Мосфильмовская, 35, с.2
Тел./факс: (495) 055-23-17, www.raww.ru, e-mail: info@raww.ru

Подпись Самбурского Георгия Александровича заверяю

Руководитель кадровой службы _____ Андреева С.В.

