

«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. проректора по научной работе и
инновациям ФГБОУ ВО «Казанский
национальный исследовательский
технологический университет»



ор

Р.Р. Сафин

2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации
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 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.

В настоящее время в мировом сообществе весьма интенсивно развивается новое инновационное направление в области охраны окружающей природной среды – использование природного минерального сырья, отходов промышленного и сельскохозяйственного производства в качестве реагентов для очистки сточных и природных вод от различных загрязняющих веществ. Данное направление позволяет решать две экологические задачи – утилизации отходов производства и потребления во вторичные материальные ресурсы и их использование для очистки водных сред от различных поллютантов.

В этой связи, диссертационная работа Азопкова С.В. посвящена **актуальной** тематике – получению высокоэффективных комплексных титансодержащих коагулянтов из различного минерального сырья, в том числе и из отходов промышленного производства. Представленная работа, исходя из ее направленности на решение задачи использования природных минеральных соединений и отходов

производств в качестве вторичных материальных ресурсов, по своей актуальности не вызывает сомнений.

Научная новизна. В диссертационной работе С.В. Азопкова получены следующие новые результаты: синтезированы комплексные титансодержащие коагулянты, в том числе и из отходов промышленного производства, обладающие высокой эффективностью в процессах очистки природных вод и сточных вод различных производств.

Практическая значимость материалов диссертационной работы заключается в разработке основ и усовершенствовании технологий по производству различных комплексных коагулянтов, содержащих соединения титана, что позволит сократить расход до двух раз традиционных алюмосодержащих коагулянтов.

Достоверность полученных автором научных и практических результатов подтверждается:

- применением современных методов теоретических исследований и анализа, достаточным объемом лабораторных и опытно-промышленных экспериментов, выполненных по общепринятым методикам, адекватным методом математического анализа;
- применением апробированных экспериментальных методик;
- апробацией на конференциях различного уровня;
- публикациями в ведущих научно-технических изданиях, включая журналы международных баз данных и перечня ВАК;
- патентом на изобретение.

Диссертация написана в классическом стиле.

В первой главе представлены сведения по методам получения традиционных алюмо- и железосодержащих коагулянтов, используемых в процессах водоочистки и водоподготовки. Приведены сведения по опыту применения титансодержащих коагулянтов в процессе очистки природных и сточных вод различного происхождения. Отмечены основные достоинства и недостатки использования различных типов коагулянтов. На основании проведенного анализа литературных источников соискателем сформулированы основные задачи научного исследования.

Во второй главе автором приведены методы анализа и методики проведения экспериментов, а также объекты исследований. Применение указанных методов анализа обеспечивает достоверность полученных в результате диссертационной работы данных. Автором представлены данные по составу исходного сырья и способам получения прекурсоров для синтеза комплексных титансодержащих коагулянтов.

Приведены способы получения комплексных алюминий-титансодержащих коагулянтов. Автором выявлено, что основным компонентом комплексного коагулянта является $AlCl_3$, а количество модифицирующей добавки соединений титана достигает 12 - 14 %. Указано, что существующая технология синтеза имеет существенный недостаток, а именно высокое содержание непрореагировавшего гидроксида алюминия и диоксида титана, что приводит к увеличению расхода реагентов и стоимости процесса очистки воды. Автору удалось модернизировать существующую технологию добавив стадию синтеза сульфата алюминия из непрореагировавшего гидроксида алюминия. В рамках раздела подробно исследовано влияние условий синтеза на состав получаемых коагулянтов. Приведены теоретические сведения и исследованы конечные продукты процесса. Приведены данные по химическому и фазовому составу полученного реагента КК-45. Установлено, что в составе комплексного коагулянта присутствуют $Al_2(SO_4)_3$ и его 16-водный гидрат, $Al(OH)_3$, $TiOSO_4$. Содержание нерастворимой фракции составляет ~ 25 %, состоящей преимущественно из остаточного гидроксида алюминия и TiO_2 . Весьма важен тот факт, что разработанный комплексный коагулянт КК-45 рекомендован к внедрению; на него разработаны технические условия. Однако, диссертантом зафиксировано выделение паров HCl , что является существенным технологическим недостатком, требующим отдельного решения.

Диссертантом впервые предложена технология прямого синтеза сульфатно-хлоридного титансодержащего коагулянта с использованием процесса химической дегидратации. В основе процесса лежит обработка гидроксида алюминия концентрированной серной кислотой (80 % от стехиометрии) и введение в систему водного раствора тетрахлорида титана. Полученная смесь сульфатов и хлоридов алюминия самопроизвольно кристаллизуется за счет образования

кристаллогидратов, что позволяет избежать процесса сушки. Приведены схемы протекающих реакций и термодинамические параметры процессов. Сделан вывод, что оптимальная концентрация $TiCl_4$, вводимого в реакцию должна составлять 20 %. Определен состав синтезированного комплексного сульфатно-хлоридного коагулянта, состоящего из сульфатов и хлоридов алюминия и $TiOSO_4$.

Для снижения стоимости получаемых комплексных реагентов, диссертантом проведены исследования по использованию в качестве щелочного сырья отхода обогащения апатит-нефелиновых руд – нефелинового концентрата. Выбор данного реагента обусловлен содержанием в его составе до 30 % оксида алюминия, низкой стоимостью и высокой реакционной способностью. Автором установлено, что водные растворы тетрахлорида титана более эффективно растворяют оксид/гидроксид алюминия, а также алюминийсодержащий нефелиновый концентрат в сравнении с водными растворами соляной кислоты. Сделан вывод, что с увеличением концентрации тетрахлорида титана в растворе, эффективность выщелачивания алюминия в водную фазу увеличивается, что вполне закономерно. Однако наличие в составе нефелинового концентрата кремния приводит к образованию кремниевой кислоты, что приводит к гелированию композиции. На основании проведенных экспериментов сделан вывод, что использование нефелинового концентрата обладает определенными недостатками – низким содержанием в нем активных компонентов, высокой коррозионной активностью кислых растворов и малым временем хранения, что обуславливает целесообразность получения коагулянта непосредственно на месте его потребления.

Отдельный цикл исследований посвящен получению комплексного магний-титансодержащего коагулянта. Первоначально автор обозначил недостатки магниевых коагулянтов – низкая сорбционная способность $Mg(OH)_2$ по сравнению с гидроксидами железа и алюминия, а также низкие седиментационные характеристики образующихся осадков. Устранение этого недостатка представляется возможным путем модификации соединений $MgSO_4$ или $MgCl_2$ соединениями титана. В качестве магнийсодержащего исходного сырья использован отход производства огнеупорных материалов – синтетический брусит, который подвергали воздействию растворов $TiCl_4$ с концентрацией 1 - 50 %. Доказано, что

эффективность взаимодействия синтетического брусита с водными растворами $TiCl_4$ (степень извлечения соединений магния в раствор) существенно превосходит аналогичные процессы с использованием растворов соляной кислоты. На основании проведенных исследований сделан вывод, что процесс синтеза титан-магниевого коагулянта не позволяет получать продукт с оптимальным содержанием соединений титана, что существенно увеличивает его стоимость.

На основании проведенных исследований по 2 главе диссертантом сделаны соответствующие выводы и намечены последующие исследования по использованию полученных комплексных коагулянтов для очистки сточных вод различных производств.

В главе 3 диссертационной работы исследовались процессы коагуляционной очистки воды с применением комплексных титансодержащих коагулянтов в сравнении с традиционными коагулянтами на основе солей алюминия. Автором определялись дзета-потенциалы продуктов гидролиза различных коагулянтов и сделан вывод о том, что поверхностные заряды алюминийсодержащих коагулянтов и солей титана противоположны друг другу, а значит возможен механизм нейтрализации и зародышеобразования. Проведена оценка удельной площади поверхности продуктов гидролиза солей алюминия и титана. Выявлено, что удельная поверхность продуктов, образующиеся при гидролизе солей титана в 1,5-2 раза больше удельной поверхности продуктов, полученных при гидролизе соединений алюминия. Данное обстоятельство, по мнению автора, обеспечивает большую скорость седиментации и фильтрации коагуляционного шлама, по сравнению с солями алюминия.

Диссертантом проведена оценка эффективности применения раствора $TiCl_4$ в процессе очистки фильтрата полигона твердых коммунальных отходов. Также полученные автором коагулянты использованы для очистки пластовой воды, образующейся в процессе нефтедобычи и для очистки сточных вод молочной промышленности. Заключительным этапом стала оценка возможности применения полученных в ходе диссертации реагентов в процессах очистки сточных вод машиностроительного предприятия.

Для всех экспериментов было выявлено, что применение титансодержащих коагулянтов более эффективно по сравнению с сульфатом алюминия по показателям содержания взвешенных веществ, цветности, остаточному содержанию нефтепродуктов, а также снижению суммарного содержания органических соединений (по показателю ХПК).

Полученные из синтетического брусита и титан-нефелиновый коагулянты исследовали в процессах очистки щелочных сточных вод производства цемента. Выявлено, что комплексные магний-титансодержащие коагулянты при высоких значениях pH сточных вод более эффективны по сравнению с другими реагентами.

Показана возможность использования полученной диссертантом гаммы комплексных коагулянтов с положительным эффектом для осветления природной воды Московского водозабора Сходненского деривационного канала.

Автореферат диссертации полностью отражает содержание диссертационного исследования.

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.

Тем не менее, по диссертационной работе имеется ряд замечаний:

1. Автор использует в тексте диссертации сленговые выражения. Например, встречаются такие названия как «каустическая сода», «каустик» и др.
2. На страницах 13, 28 и 78 неправильно написаны уравнения реакций.
3. В таблицах 19 и 20 приведены данные по выходу целевых продуктов в граммах. Однако неясно, какое количество реагентов вводилось в реакцию и чему равен целевой выход конечного продукта.
4. В диссертации отсутствует список условных обозначений и сокращений.
5. Отсутствуют данные по скорости гелирования комплексных титан-нефелиновых коагулянтов.
6. Отсутствуют данные о фазовом составе соединений титана (рутил, анатаз, брукит и другие) в составе комплексных сульфатных и сульфатно-хлоридных коагулянтов.

Тем не менее, отмеченные замечания имеют оформительский характер и никак не снижают научную и практическую ценность диссертационной работы Азопкова С. В.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Диссертация Азопкова С.В. представляет интерес для специалистов и исследователей в области физико-химической очистки сточных вод. С результатами диссертации необходимо ознакомить предприятия по производству и использованию коагулянтов, а также, ВУЗы, занимающиеся научными исследованиями/технологиями в области очистки сточных вод различного происхождения, такие, в частности, как Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Алтайский государственный технический университет, Ивановский государственный технологический университет и др.

Заключение

Представленная диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических 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.

Диссертация рассмотрена на заседании кафедры Инженерной экологии ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (протокол № 9 от 06 марта 2023 года).

Зам. заведующего кафедрой инженерной экологии КНИТУ, д.х.н., профессор

Гармонов Сергей Юрьевич

Доцент кафедры Инженерной экологии, к.т.н.

Степанова Светлана Владимировна

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», 420015. Г. Казань
ул. К. Маркса, д. 68
тел. (843)231-42-02
E-mail: office@kstu.ru

Подпись Гармонова С.Ю.
Степановой С.

удостоверяю.
Начальник отдела по работе с сотрудниками ФГБОУ ВО «КНИТУ

« 17 » 03 20 13 А.Р. Уренц

Handwritten signature and date: 11.3