

УТВЕРЖДАЮ

и.о. ректора, д.т.н., проф. СКГМИ (ГТУ)

Дмитрак Ю.В.

27.10 2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)» на диссертационную работу Сулимовой Марии Алексеевны на тему: **«Разработка технологии очистки сточных вод металлургических предприятий от фенолов и цианистых соединений многофункциональным сорбентом на основе железомарганцевых конкреций»**, представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 – Металлургия чёрных, цветных и редких металлов

1. Актуальность темы диссертации и её содержание

Проблема очистки промышленных стоков и оборотной воды от цианидов и фенолов на предприятиях черной и цветной металлургии, поиск природных материалов для её решения актуальны.

Известна сорбционная активность железомарганцевых конкреций (ЖМК) по отношению к катионам тяжелых цветных и черных металлов, некоторых органических соединений. Однако в настоящее время не в полном объеме изучены процессы сорбции фенолов и цианидов с использованием в качестве сорбента ЖМК.

Цель работы

Разработка и научное обоснование технических решений, обеспечивающих повышение эффективности очистки сточных вод металлургических предприятий с привлечением тонкодисперсной фазы ЖМК металлургических производств.

Основные задачи исследования:

- Изучение структурно-фазового состава железомарганцевых конкреций.
- Определение механизма окисления и деструкции фенолов и цианидов.
- Установление количественных характеристик реакции окисления фенолов и цианидов.
- Определение кинетических характеристик процесса окисления фенолов и цианидов.
- Создание математической модели, описывающей процесс окисления и деструкции фенолов и цианидов ЖМК.
- Разработка экономически выгодного технического решения для очистки сточных вод металлургических предприятий от фенолов и цианидов с применением многофункционального сорбента на основе ЖМК.

№ 385-10
от 14.11.2017

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка используемой литературы из 176 наименования. Общий объем работы – 155 страниц, в том числе 40 таблиц, 62 рисунков.

По теме диссертации указано 7 печатных работ (в списке публикаций по теме диссертации приводится 10, есть повторяющаяся работа: номер 6 и номер 8), в том числе 4 в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, получен 1 патент РФ.

Представленные исследования выполнялись в рамках ведущей научной школы профессора Сизякова Владимира Михайловича «Комплексная переработка сырья цветных, благородных и редких металлов», в соответствии с государственным заданием в сфере научной деятельности на 2016 год № 10.1392.2014/К.

Использованы современные методы спектрального анализа в видимой и инфракрасной областях света, рентгено-флуоресцентного, рентгенофазового, рентгеноструктурного, электронно-зондового анализа, электронной сканирующей томографии, термогравиметрический анализ.

Подробно рассмотрены существующие способы очистки сточных вод от цианидов и фенолов природными и искусственно созданными сорбентами. Рассмотрены структуры и свойства ЖМК различного геологического происхождения.

Даны характеристики применяемых материалов и составы очищаемых стоков по содержанию фенолов и цианидов. Подробно описаны источники загрязнения стоков фенолами и цианидами, и производства, в которых образуются эти стоки. Показано отличие структуры океанических конкреций и шельфовых ЖМК Финского залива. Описана методика проведения экспериментов и расчётов различных параметров процесса сорбции фенолов и цианидов из водных растворов.

Установлено, что существование в составе ЖМК оксидов железа (III) и марганца (IV) в аморфной и полуморфной форме, наличие высокоразвитой поверхности и большого количества активных центров обуславливает возможность их применения в качестве многофункционального сорбента для очистки сточных вод металлургических предприятий.

Дано описание возможного механизма окислительной деструкции цианистых соединений и фенолов с участием оксидов марганца (IV), железа (III) и на поверхности железомарганцевых конкрециях.

Дан кинетический анализ сорбции, математическое моделирование процесса, сделаны выводы об оптимальных условиях максимального извлечения цианистых соединений и фенолов из раствора.

Определен порядок реакции, получены константы скорости и энергии активации процесса окисления фенолов и цианидов на пиролюзите и железомарганцевых конкрециях, равновесие описывается уравнением изотермы сорбции Лангмюра.

Установлено, что продуктами окисления фенола являются гидрохинон и *p*-бензохинон, имеющие уровень ПДК в 200 меньший, чем у фенола, а продуктами

окисления цианистых соединений являются цианаты, которые неустойчивы и разлагаются на уголекислоту, аммиак, азот.

Установленные физико-химические закономерности окисления фенолов и цианистых соединений позволили сформировать новое техническое решение для очистки промышленных стоков металлургических предприятий с применением многофункционального сорбента на основе ЖМК, которое позволяет повысить комплексность использования сырья и снизить затраты за сброс сточных вод, снизить количество токсических веществ, поступающих в сточные воды предприятий горнопромышленного комплекса. Дана аппаратная схема процесса. Представлено экономическое обоснование применения сорбента на основе ЖМК для очистки сточных вод металлургических предприятий.

Доказано, что применение многофункционального сорбента на основе ЖМК имеет ряд преимуществ перед своими аналогами:

- нет необходимости предварительной водоподготовки и понижении концентрации фенолов и цианидов;
- сточные воды, содержащие взвешенные вещества, тяжелые металлы, нефтепродукты, не влияют на окисляющую способность ЖМК;
- при сорбции на ЖМК катионов тяжелых и цветных металлов не происходит снижение емкости сорбента;
- для сорбента на основе ЖМК используется отсевная фракция минерала, не годная для металлургического передела;
- фракция, после процесса сорбции при необходимости может быть возвращена в основной металлургический цикл переработки.
- распад активированных комплексов не приводит к образованию катионов Mn^{2+} и Fe^{2+} в растворе.

Согласно расчетам от внедрения установки по очистке сточных вод металлургических предприятий от фенолов и цианидов сорбентом на основе ЖМК можно получить существенную экономическую эффективность.

Соискателем проведена большая экспериментальная работа, по результатам которой изложены основные научные и практические результаты работы, сделаны обоснованные выводы, отраженные в 9 пунктах заключения.

2. Научная новизна работы

1. Детализирован структурно-фазовый состав ЖМК. Установлено существование в составе ЖМК оксидов железа (III) и марганца (IV) в аморфной форме, следовательно, наличие высокоразвитой поверхности и большого количества активных центров, что делает этот материал перспективным для обезвреживания промышленных стоков химико-металлургических предприятий от фенолов и цианидов.

3. Определен порядок и механизм окисления фенолов и цианидов на ЖМК и оксиде марганца (IV), получены константы скорости и энергии активации окисления фенолов и цианидов на пиролюзите и железомарганцевых конкрециях.

4. Изучена кинетика окисления фенолов и цианидов с применением ЖМК, MnO_2 , Fe_2O_3 и в системе $MnO_2+Fe_2O_3$. Определены оптимальные кинетические и равновесные параметры процесса сорбции на ЖМК.

5. Дано математическое описание закономерностей процесса окисления и деструкции.

Получены константы позволяющие упростить расчет параметров уравнений используемых в ходе проектирования очистных сооружений для металлургических предприятий.

3. Научные результаты

1. На основании изучения зависимостей кинетических и равновесных параметров сорбции фенолов и цианистых соединений из водных растворов от исходной концентрации, величины рН и предварительной обработки сорбента установлены возможности их извлечения из водных растворов ЖМК.

2. Установлено, что на поверхности ЖМК происходит окислительная деструкция фенолов и цианистых соединений. Продуктами окисления фенола являются гидрохинон и *m*-бензохинон, имеющие уровень ПДК в 200 меньший, чем у фенола. Продуктами окисления цианистых соединений являются цианаты, которые неустойчивы и разлагаются на углекислоту, аммиак, азот.

4. Практическая значимость работы

1. Установлены характеристики ЖМК как сорбента для очистки промышленных стоков от фенолов и цианистых соединений.

2. Разработаны технические решения, направленные на очистку промышленных стоков до уровня ПДК от загрязнений фенолом и цианистыми соединениями.

3. Предложен способ очистки сточных вод от фенолов (патент РФ № 2476384 от 27.02.2013).

4. Для предприятий горно-металлургического комплекса разработан комплекс мероприятий, который позволит снизить техногенную нагрузку на окружающую среду.

5. Очистка сточных вод металлургических предприятий от фенолов и цианидов многофункциональным сорбентом на основе ЖМК позволит получить экономическую эффективность за счет вовлечения техногенных отходов и повышения степени очистки сточных вод.

5. Выводы по работе и замечания

Диссертационная работа М.А. Сулимовой выполнена на высоком научном уровне. Результатом работы являются решения важных задач актуального направления в сорбционном способе очистки промышленных стоков и оборотной воды от цианидов и фенолов природными материалами. Приведенные результаты можно классифицировать как новые, обоснованные и имеющие как практическое, так и научное значение. Диссертация сбалансирована по представлению результатов теоретических, расчётных и практических исследований, материалов технологической проработки предлагаемых решений. Диссертация написана технически грамотным языком. Иллюстрационный материал даёт наглядное представление об использованных методах, оборудовании и установленных закономерностях. Содержание работы, её основные результаты и научные положения, вынесенные на защиту, в достаточной степени отражены в публикациях соискателя и прошли апробацию на различных научных форумах. Автореферат соответствует основному

содержанию диссертации и даёт достаточно полное представление о структуре, научной новизне и практической значимости работы.

Обоснованность и достоверность научных исследований и выводов не вызывает сомнений, так как они базируются на использовании основных положений физической химии, современных методов аналитической химии и подтверждаются сходимостью результатов теоретических и экспериментальных исследований.

Из недостатков работы можно отметить следующие:

1. Автором сделан вывод о том, что на поверхности ЖМК происходит окислительная деструкция фенолов оксидом марганца MnO_2 , а оксид железа Fe_2O_3 является катализатором этого процесса. Однако на стр. 102 даны однотипные реакции окисления фенолов с участием в качестве окислителей как MnO_2 так и Fe_2O_3 , с образованием активированного комплекса, распадающегося затем соответственно на оксиды MnO и FeO , а продукты окисления гидрохинон и *n*-бензохинон удаляются с поверхности ЖМК, затем оксиды MnO и FeO , находящиеся на поверхности ЖМК, окисляются кислородом до исходных оксидов MnO_2 и Fe_2O_3 . Таким образом, суммарный процесс последовательных стадий можно рассматривать как окисление фенолов кислородом, а ионы марганца и железа, как переносчики кислорода к фенолам, оба являются катализаторами. При этом процессы окисления фенолов различными исходными окислителями MnO_2 и Fe_2O_3 с образованием различных продуктов - типичный пример параллельных реакций.

2. Автором сделан вывод о том, что в процессе окисления фенола на оксиде марганца MnO_2 в интервале 333-353 К с порядком реакции $n = 1$ и энергией активации $E = 6,65$ кДж/моль лимитирующей стадией является стационарная конвективная диффузия (стр. 93 диссертации). Но скорость конвективной диффузии скорее зависит от характеристик «несущей среды». А на стр. 11 автореферата лимитирующая стадия определена как внешняя диффузия, в то время как полученные данные позволяют рассматривать в качестве лимитирующей стадии также хемосорбцию, тем более, что изотерма сорбции описывается уравнением Лангмюра (стр. 82 диссертации), которое, как известно, выведено для мономолекулярной сорбции с порядком $n = 1$, а хемосорбция также мономолекулярна.

3. Не указано, для какой температуры дана изотерма сорбции Лангмюра.

4. Для удаления адсорбированной органики, в том числе фенола, предложено нагревать ЖМК до 400 °С, а это, при многотоннажном производстве, означает очистку водного бассейна при одновременном загрязнении углеводородами воздушного бассейна.

5. Нет ли противоречия в п. 6 заключения: с одной стороны, для сорбента на основе ЖМК используется отсевная фракция минерала, не годная для металлургического передела, а с другой стороны, фракция после процесса сорбции при необходимости может быть возвращена в основной металлургический цикл переработки?

Тем не менее, указанные недостатки не снижают ценности полученных результатов.

Заключение

С учётом актуальности выбранного направления, научной обоснованности и новизны технических разработок, имеющих существенное значение для развития металлургической отрасли страны, можно сделать вывод о том, что диссертационная работа Сулимовой Марии Алексеевны, в которой содержатся необходимые квалификационные признаки, соответствующие п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, соответствует специальности 05.16.02 - Металлургия черных, цветных и редких металлов, а ее автор Сулимова М. А. заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация и отзыв рассмотрены, а отзыв утверждён на заседании кафедры химии от 25.10.2017, протокол заседания № 3.

Председатель заседания –
Заведующий кафедрой химии,
кандидат химических наук



Алиханов Владимир Антипович

Профессор кафедры химии,
доктор технических наук,
кандидат химических наук



Воропанова Лидия Алексеевна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)»

Почтовый адрес:

362021, Россия, РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Николаева, 44.

Телефон: (8672) 407-5-05.

e-mail: kafedra-him@skgmi-gtu.ru.