

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Конончук Ольги Олеговны «Разработка технологии получения оксихлоридного коагулянта при переработке медно-аммиачных и алюминиевых отходов» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01—Технология неорганических веществ

Актуальность темы исследования

Широкое применение оксихлоридного коагулянта в постоянно развивающихся новых технологиях очистки сточных вод, требует вовлечения все большего количества алюминийсодержащего сырья для его производства, в том числе за счет ресурсов вторичной металлургии – алюминийсодержащих отходов.

Известно, что для производства оксихлоридного коагулянта используют минеральное сырье либо отвалы солевых шлаки. Одним из приоритетных направлений представляется сбор и переработка медно-аммиачных (отработанные растворы травления печатных плат) и алюминиевых отходов (алюминиевый лом) с получением товарных форм оксихлоридного коагулянта. В настоящее время такая технология может быть реализована на ряде машиностроительных предприятий, в ходе технологических операций которых образуются медноаммиачные и алюминиевые отходы. Это позволит вести утилизацию отходов с получением оксихлоридного коагулянта требуемого качества, выход которого при переработке 1 т медно-аммиачных отходов составит от 3,5 до 4 т. Так же при утилизации отходов образуется медь. Выход меди при данных условиях составит 0,1 т.

Научная новизна работы:

1. Изучены процессы образования оксихлоридного коагулянта, полученного растворением алюминиевого отхода в медно-аммиачных растворах различных концентраций (20-40 г/л по меди) гидрохимическим методом.

2. Установлено, что образующийся в процессе переработки медноаммиачных и алюминиевых отходов коагулянт состава $AlCl_3 \cdot 6 H_2O \cdot NH_4Cl$, инициирует процесс флокуляции взвесей вод различного происхождения, увеличивая эффективность водоочистки.

3. Установлено, что отвержденная форма оксихлоридного коагулянта по своей эффективности, не уступает, а в ряде случаев и превосходит наиболее распространенные алюминий содержащие коагулянты в процессах очистки вод от тонкодисперсных взвесей.

4. Предложена аппаратно-технологическая схема получения оксихлоридного коагулянта при переработке комплекса медно-аммиачных и 7 алюминиевых отходов.

Задачи исследований:

1. Проанализировать состав сточных вод предприятий, установить концентрацию стоков, содержащих медь.

2. Проанализировать химический состав алюминиевых отходов по содержанию основных компонентов и примесей и создать их классификацию с учетом возможности совместной комплексной переработки.

3. Дать теоретическую оценку гидрохимического метода растворения алюминиевого отхода медно-аммиачным раствором с использованием термодинамического анализа.

337 - 9

02.10.2020

4. Исследовать кинетику процесса растворения алюминиевого отхода медно-аммиачным раствором и определить кинетические параметры уравнения, выражающего скорость реакции.

5. Проверить в лабораторных условиях технологию получения оксихлоридного коагулянта при переработке медно-аммиачных отходов.

6. Изучить влияние полученного в лабораторных условиях оксихлоридного коагулянта на скорость осаждения примесей сточных вод.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Технологические параметры процесса утилизации медно-аммиачных и алюминиевых отходов, включающего: сбор, сортировку и дробление алюминиевого отхода, гидрохимическую обработку медно-аммиачным раствором с концентрацией 20-30 г/л по меди при температуре 291-296 К, отделение фильтрата с последующей концентрацией растворенных веществ, сушку при температуре 80 °С, измельчение в шаровой мельнице позволяют получить неорганический коагулянт состава $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$, NH_4Cl .

2. Установленные физико-химические закономерности взаимодействия алюминиевых сплавов и медно-аммиачных растворов позволили сформировать новое техническое решение для очистки промышленных стоков предприятий производящих печатные платы, с получением товарных форм многофункционального коагулянта на основе алюминия, которое позволяет повысить комплексность использования сырья и снизить затраты на сброс сточных вод.

Теоретическая и практическая значимость:

1. Результаты диссертационных исследований могут быть использованы в учебных дисциплинах: «Основные процессы химической технологии», «Физико-химические основы химических технологий», «Кинетика гетерогенных процессов», «Термодинамика» при подготовке студентов по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология» по специальности «Химическая технология неорганических веществ».

2. Полученные результаты позволяют сформулировать задачи научно-исследовательских работ и опытно-промышленных работ в области теории и практики получения оксихлоридного коагулянта на основе медно-аммиачных и алюминиевых отходов.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, 2 приложений, списка литературных из 109 источников и двух приложений. Работа изложена на 115 страницах машинописного текста, содержит 16 таблиц и 43 рисунка.

Основное содержание работы

Во введении представлена актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цель, задачи, положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость.

Первая глава посвящена техногенным отходам промышленных предприятий, деятельность которых связана с химической и электрохимической обработкой металлов. Описано негативное воздействие отходов производства на окружающую среду, рассмотрены происхождение и виды образующихся сточных вод, расходные нормы и показатели качества водопотребления. Результаты аналитических исследований стоков

приборостроительного предприятия АО «Северный рейд», позволили получить состав потоков, содержащих ионы двухвалентной меди. С помощью сравнительного анализа основных методов и технологий получения гидроксохлоридного коагулянта обоснован выбор гидрохимического метода, положенного в основу настоящей работы. Представлены термодинамические основы гидрохимического метода переработки отходов и химико-технологические основы получения оксихлорида алюминия. Рассмотрены основные закономерности коагуляции в процессах водоочистки и водоподготовки с использованием соединений алюминия.

Во второй главе определена реакционная способность взаимодействия медно-аммиачного раствора с металлическим алюминием. Рассчитаны значения теплового эффекта реакции, изменение энтропии, изменение энергии Гиббса и значение логарифма константы равновесия. На основании термодинамических расчетов и экспериментальных данных получена зависимость количества тепла, выделяемого при увеличении концентрации меди в медно-аммиачном растворе.

В третьей главе приводится изложение методики получения оксихлоридного коагулянта в лабораторных условиях. Представлен химический состав медно-аммиачных и алюминиевых отходов, предлагаемых для синтеза оксихлоридного коагулянта и результаты исследования химического и фазового составов синтезированного коагулянта, а также результаты химического анализа медьсодержащего шлама. Показана активность синтезированного коагулянта на примере осаждения тонкодисперсных, высокомутных вод различного происхождения, используемых для питьевого и промышленного водооборотного снабжения.

В четвертой главе представлена научная принципиальная схема переработки алюминийсодержащих и медноаммиачных отходов в изучаемой системе с получением оксихлоридного коагулянта и медьсодержащего продукта. На основе реакции взаимодействия алюминия с медноаммиачным раствором и балансовых расчетов разработана технологическая схема утилизации техногенных отходов с получением товарных продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны научно-технические основы технологии получения оксихлоридного коагулянта из водных медно-аммиачных и твердых алюминиевых отходов промышленных предприятий.
2. Рассчитан материальный баланс процесса получения оксихлоридного коагулянта при переработке комплекса отходов: предлагаемая технология позволяет при переработке 1000 кг отработанных медно-аммиачных растворов, 103 кг твердых алюминиевых отходов, 30000 кг промывных вод (стоков) получить 870 кг отвержденной формы оксихлоридного коагулянта и 176 кг медьсодержащего шлама с концентрацией меди 97,86 масс. %.
3. Термодинамические расчеты подтвердили предположения о протекании электрохимической реакции восстановления меди алюминиевым отходом производства. Рассчитано значение свободной энергии Гиббса для иона $[Al_2(OH)_5]^+$: - 490,4 ккал/моль. Термодинамический анализ возможности получения иона из различных соединений алюминия приводит к выводу, что наиболее энергетически выгодным является превращение $Al \rightarrow [Al_2(OH)_5]^+$.
4. Выполненные лабораторные эксперименты позволили определить оптимальную область получения алюминатных растворов. На основании лабораторных исследований разработана технология переработки промышленных медьсодержащих отходов. Использование предложенной технологии позволяет снизить общее содержание меди в медно-аммиачном растворе на 99,5-99,9% и получить оксихлоридный коагулянт.

5. В процессе переработки медно-аммиачного отхода синтезирован новый коагулянт. Минералогический состав продукта: $\text{AlCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl .

6. Исследована коагуляционная активность синтезированного оксихлоридного коагулянта. Полученный продукт высокоэффективен в процессах флокуляции тонкодисперсных взвесей сточных вод различного происхождения.

7. Разработана аппаратурно-технологическая схема процесса получения оксихлоридного коагулянта из медно-аммиачных и алюминиевых отходов.

Методология и методы исследований.

Анализы исследуемых образцов промышленных отходов и продуктов их переработки выполнялись с применением стандартных методик и современных инструментальных методов: масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, ионной хроматографии, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье.

Достоверность и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций доказываются с позиций термодинамической теории гидрохимических процессов и кинетики процесса.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на научных конференциях внутри страны и за рубежом. Основные положения диссертации опубликованы в 17 печатных работах, в том числе 2 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования России, 1 в журнале, индексируемом в базе данных Scopus.

Личный вклад автора заключается в определении целей и задач исследования, выборе и обосновании направления исследований по данным анализа патентной и научно-технической литературы, методической и теоретической проработке выбранного направления исследований, проведении экспериментальных исследований, обработке результатов лабораторных исследований и анализе полученных данных, разработке технических решений получения коагулянта на основе медно-аммиачных и алюминиевых отходов, апробации полученных результатов и их подготовке к публикации.

По содержанию диссертации и автореферата имеются следующие вопросы и замечания.

Формулировку пунктов научной новизны нельзя признать удачной:

п. 1. Констатируется, что сделано, но не указывается в чём заключается научная новизна, причем опущены важные детали (не указано, что в отход аммиачного раствора травления меди необходимо добавить небольшой избыток соляной кислоты!, а затем отходы металлического алюминия, после завершения реакции отделить металлическую медь фильтрованием с получением фильтрата, содержащего хлорид алюминия и хлорид аммония; в противном случае в аммиачной щелочной среде на частицах алюминия будет образовываться гидроксид алюминия и металлическая медь).

п. 2. Коагулянт представляется смесью хлоридов алюминия и аммония, но не заявленным в работе оксихлоридом алюминия. Как это понимать? К тому же соли алюминия (сульфат и хлорид) являются известными коагулянтами, а раствор, направляемый на очистку, после введения коагулянта будет содержать хлорид ионы и ионы аммония, последний из которых является потенциальным комплексообразователем для тяжелых металлов - в чем заключается новизна?); также не вскрыт механизм инициации, что делает пункт неинформативным.

п. 3. требуется пояснить, по каким критериям оценивалась эффективность отвержденной формы предлагаемого оксихлоридного коагулянта; и наиболее распространенных алюминийсодержащих коагулянтов.

п. 4. следовало отнести к практической значимости.

Положения, выносимые на защиту (стр. 7.) не отражают результат:

п.1 –представляет собой последовательность операций, при этом непонятно что получают в качестве целевого продукта: смесь хлорида алюминия с хлоридом аммония или оксихлорид алюминия?

п.2 - о каких закономерностях идет речь и в чем заключается техническое решение?

Также хотелось бы услышать мнение автора насколько экономически целесообразно использовать отходы металлического алюминия для выделения меди из аммиачного раствора травления (производство алюминия очень энергозатратно), при наличии эффективных способов регенерации таких растворов химическим и электрохимическим методами.

Глава 1.

Литозор содержит мало ссылок по приводимым методам очистки и механизмам (например, нет ссылки на рис. 1.1 стр. 14), приводимые методы и механизмы: методов много, ссылок – мало (стр. 30-33).

Важно отметить, что замена отработанного аммиачного раствора происходит не из-за снижения концентрации ионов Cu^{1+} , т.к. в присутствии кислорода воздуха ионы Cu^{1+} окисляются до Cu^{2+} , а из-за накопления ионов меди свыше 100-120 г/л.

Глава 2.

Возникает вопрос: приведенные на стр. 43-44 реакции предлагаются автором (какие основания?) или они известны, тогда где ссылки?

Выводы по главе 2 следует конкретизировать: п.1. в чём заключаются «научно-технические основы»? особенно «технические», - это механизмы? Условия проведения реакции, технологический режим процесса? Это же повторяется в п.1 «Заключения».

В определённой мере «научные основы» раскрываются в следующих пунктах выводов, но при этом ничего не говорится об итогах анализа по диаграмме Пурбе.

Глава 3.

На фазовой диаграмме (рис. 3.11, с.71) следовало бы построить процесс упаривания и кристаллизации хлорида алюминия гексагидрата.

Из приведенных не всегда последовательных реакций 3.10 – 3.12 никакого вывода сделать нельзя, хотя в следующей фразе речь идет о «синтезированном твердом оксихлоридном коагулянте», что же он собой представляет?

Выводы по третьей главе.

п.1. Что имелось в виду под «оптимальной областью» (с.92)?

п.4. Приведен фазовый, а не минералогический состав. Это же замечание относится к п.1 «Заключения».

Глава 4.

Из заключения раздела 4.3 (с. 98) «...коагулянт может стать недорогим, но эффективным...» не ясно на основании чего и по сравнению с каким аналогом автор делает такой вывод.

Работа не свободна от досадных опечаток, ошибок, что можно видеть на страницах: 11¹⁴ (...и солями...), 18₄ (...осадки, содержащие...), 20 (двухстворчатое железо), 21¹¹ (оксихлорита), 23₃ (читать), 28₁₁ (читать), 4317 (...в уравнении...), на рис. 3.19 не указано где а). где б). и других.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям

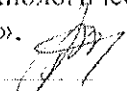
Тема диссертационного исследования достаточно полно раскрыта в 3 опубликованных научных работах, в числе которых 2 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ и 1 статья в журнале, индексируемом в международных базах Web of Science и Scopus.

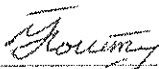
Содержание автореферата и диссертация находятся в полном соответствии и создают целостное представление о проведенных исследованиях, материал структурирован и изложен в научном стиле.

Работа соответствует паспорту научной специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ (п. 2 «Технологические процессы (химические, физические и механические) изменения состава, состояния, свойств, формы сырья, материала в производстве неорганических продуктов»).

Несмотря на отмеченные замечания по работе, диссертация «Разработка технологии получения оксихлоридного коагулянта при переработке медно-аммиачных и алюминиевых отходов», представленная на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ, соответствует требованиям пунктов 2.1-2.6 «Положения о присуждении учёных степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», утверждённого приказом ректора Горного университета от 26.06.2019 № 839адм, а её автор – Конончук Ольга Олеговна – заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01–Технология неорганических веществ.

Отзыв подготовили:

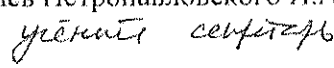
профессор кафедры «Технологии
неорганических веществ и электрохимических процессов»
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»,
доктор технических наук, профессор  Петронавловский Игорь Александрович
Диссертация защищена по специальности
05.17.01 – Технология неорганических веществ

доцент кафедры «Технологии
неорганических веществ и электрохимических процессов»
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»,
кандидат технических наук, доцент  Почиталкина Ирина Александровна
Диссертация защищена по специальности
05.17.01 – Технология неорганических веществ


«24» сентября 2020 г

125047, г. Москва, Миусская пл., 9
тел: 89169480477 e-mail: pochitalkina@list.ru
тел: 89060617253 e-mail: ipetrov@phosphorus.ru

Подпись Петропавловского И.А. и Почиталкиной И.А. к отзыву:

 учёный секретарь



 И.А. Почиталкина

Отзыв заслушан и одобрен на заседании кафедры «Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», протокол № 24.09.2020 г.