# МИНОБРНАУКИ РОССИИ



# ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ И ОСОБО ЧИСТЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ» (ФГУП «ИРЕА»)

#### ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Чипряковой Анастасии Павловны «Гибридный реагентно-ультразвуковой метод очистки воды», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08 — «Процессы и аппараты химических технологий».

Представленная на оппонирование диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы. Работа включает 156 страниц, 7 таблиц, 60 рисунков и списка литературы из 135 наименований

#### Актуальность темы диссертационной работы

Процессы водоподготовки и водоочистки используются во многих отраслях, например химической, строительной, пищевой и других. Качество новых технологий предъявляет высокие требования к методам водоподготовки и очистки сточных вод. Наиболее распространены физические, адсорбционные, реагентные и электрохимические методы. Эффективность очистки сточных вод, например, от ионов тяжелых металлов, зачастую определяется обоснованным использованием дополнительных интенсифицирующих методов. Диссертационная работа посвящена разработке процессов интенсификации очистки сточных вод комбинированным реагентно-физическим методом. Выполненный комплекс исследований различных аспектов комбинированных методов очистки сточных вод несомненно делает данную работу актуальной.

#### Краткое содержание работы

**Во введении** обосновывается актуальность и цель работы, описываются задачи исследования и сформулированы основные положения, выносимые на защиту. Приводится научная новизна и практическая значимость.

В первой главе литературного обзора проанализировано существующие методы очистки воды от ионов жесткости и тяжелых металлов с использованием процессов кристаллизации. Дан анализ способов интенсификации процессов кристаллизации, что напрямую связано с рентабельностью различных производств. Показано, что применение различных температурных режимов, использование активированных частиц за счет ультразвукового воздействия влияет на кинетику кристаллизации и позволяет управлять процессами очистки. В обзоре приведен анализ промышленных способов умягчения воды в процессах водоподготовки, а также методов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Приведены примеры аппаратурного оформления процесса. Дана оценка перспективности использования в качестве адсорбентов материалов на основе природного и техногенного сырья: различные типы глин, сельскохозяйственные и промышленные отходы.

Подробно проанализировано использование ультразвуковой технологии на процессы осаждения частиц при водоподготовке и на процесс кристаллизации при очистке сточных вод. Проведенный обзор позволил обоснованно сформулировать цели и задачи работы.

Во второй главе дано краткое описание лабораторных установок для моделирования процессов гомогенной и гетерогенной кристаллизации солей жесткости, удаления ионов тяжелых металлов методом адсорбции на глинистых сорбентах, а также микрофильтрации. Рассмотрены вопросы использования ультразвукового оборудования, методы седиментации полученных соединений, а также а методы определения концентрации рабочих растворов с использованием процессов ионометрии, потенциометрии, фотоколориметрии и титриметрии. Использование этого оборудования обеспечивает объективность и достоверность полученных в диссертации данных.

**В третьей главе** рассматриваются результаты экспериментальных исследований процессов умягчения воды путем кристаллизации карбоната кальция и гидроксида магния. Для этого использовали потенциометрический,

нефелометрический и визуальные методы, основанные на разных физических принципах. На лабораторных установках получен большой объем экспериментальных данных. Приведены результаты исследований ультразвуковой интенсификации процессов кристаллизации с использованием как обычного кварцевого песка ( $d_{cp}$ =0.25мм), так и модифицированного песка обработанного различными методами (механически измельченный, перетертый песок с  $d_{cp}$ =0.1 мм; песок, механически измельченный, а затем обработанный в ультразвуковом поле). Это позволило выявить механизм кристаллизации карбоната кальция в зависимости от качества обработанных добавок. Качество процесса кристаллизации оценивали по изменению рН раствора, оптической плотности и дисперсности исходных частиц силиката кальция до и после обработки частиц ультразвуком (микроскопическим методом). Кинетику реагентного умягчения определяли по изменению концентраций солей жесткости

Полученные результаты, свидетельствуют, что применение активированной в ультразвуковом поле добавки силиката кальция обеспечивает максимальную скорость кристаллизации в течении двух минут. Более медленно кристаллизация протекает при обработке всего раствора с предварительно введенным силикатом кальция (гомогенная сонокристаллизация) в течении четырех минут. Использование необработанного силиката кальция увеличивает время процесса до пяти минут. Таким образом, предложенный вариант комбинированной интенсификации кристаллизационного умягчения за счет применения дополнительно обработанных частиц-зародышей в ультразвуковом поле позволяет значительно ускорить процесс кристаллизации.

Полученные результаты позволили установить механизм ультразвуковой интенсификации процесса водоподготовки. Показано, что механизм гетерогенной кристаллизации определяется активацией поверхности затравочных частиц, за счет снижения энергетического барьера при возникновении в пересыщенном растворе центров кристаллизации. Таким образом, гетерогенная кристаллизация проходит преимущественно на предварительно обработанных затравочных частицах, а не в объеме раствора.

Автором установлена последовательность ввода реагентов, что влияет на конечную концентрацию ионов жесткости. Так в частности получены экспериментальные данные по очистке воды от ионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ . В целом эти результаты могут быть использованы при разработке промышленных процессов водоподготовки. Выявлено, что интенсификация процесса гетерогенной кристаллизации с использованием ультразвука, позволяет снизить энергозатраты.

Следует заметить, что диссертантом не приведены соотношения между объемом затравочных частиц, объемом обрабатываемой воды и характеристиками ультразвукового генератора. Это затрудняет разработку промышленных схем водоподготовки этим методом

**В четвертой главе** приведены результаты экспериментальных исследований по кристаллизации карбоната кальция и гидроксида магния при различных степенях пересыщения и температуре раствора.

Эти результаты использовались при определении расчету энергетических характеристик процесса. Важным параметром считается продолжительность индукционного периода  $t_{ind}$  от различных факторов. Получены экспериментальные данные по зависимости  $t_{ind}$  от степени пересыщения раствора и температуры. Выявлена продолжительность снижения индукционного периода носящая качественный характер. Для расчета энергетических характеристик использовали известные зависимости индукционного периода от пересыщения и температуры ур. 51, 52,53, приведенные в диссертации.

Таким образом, ультразвуковая обработка затравочных частиц ведет к снижению времени индукционного периода и, соответственно, к уменьшению поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) и энергии активации ( $E_a$ ).

Полученные экспериментальные результаты этой главы имеют несомненную практическую ценность. Однако следует заметить, что некоторые экспериментальные кривые на рис. 34, рис. 36 трудно интерпретировать, поскольку при построении используются не более двух экспериментальных то-

чек. Нет сопоставления экспериментальных кривых с кривыми рассчитанными по ур. 51,52,53

Пятая глава посвящена разработке способов очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов (Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) и аниона (F) (при этом данные по использованию никеля, меди... можно было перенести в литературный обзор). В качестве основных способов выбраны реагентный и адсорбционный методы. Приведен большой объем экспериментальных кривых по кинетике кристаллизации катионов тяжелых металлов (Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) и аниона (F) в зависимости степени активации затравочных частиц и использования различных типов глинистых сорбентов. Для глинистых сорбентов (каолин, бентонит) экспериментально установлена сорбционная емкость в диапазоне от 6 до 49 мг/г. Расчет сорбционных свойства материала и характер извлечения определяли на основе изотерм сорбции по уравнениям 55,56,59 диссертации.

Качество очистки модельных сред от ионов никеля, меди, свинца оценивали по изменению концентрации ионов в растворе и величины рН в зависимости от времени очистки и дополнительной обработки затравочных частиц. Установлено, что использование ультразвука ускоряет процесс кристаллизации, также как и ввод дополнительных частиц в раствор. При этом ввод своих «своих» (карбонат никеля), а также обработанного силиката кальция повышает эффективность процесса осаждения. Процесс очистки проходил в условиях гомогенной и гетерогенной кристаллизации. Результаты микроскопических исследований показали, что кристаллизация на обработанных ультразвуком частиц фосфатов свинца и карбоната свинца, а также глины позволили уменьшить время очистки, а концентрации ионов уменьшить до значений меньше ПДК. Н

На основании этих исследований автором предложена модель очистки от ионов тяжелых металлов, согласно которой дополнительная обработка обеспечивает развитую поверхность и повышение ионообменных свойств сорбентов, поверхность которых имеет отрицательный заряд, что способствует притягиванию ионов металлов за счет ван-дер-ваальсовых сил.

Показано качественное изменение энергетических характеристик процесса, подтверждающее необходимость предварительной механоактивации частиц и определена последовательность ввода отдельных компонентов. Этот фактор необходимо учитывать разработке промышленного процесса очистки сточных вод. К сожалению, в этой части работы не приведено сопоставление экспериментальных данных по энергетической составляющей процесса с расчетными. Необходимо учитывать, что автор не везде указывает концентрации затравочных частиц, геометрические характеристики оборудования в котором проводился эксперимент, что затрудняет использование этих данных на промышленных установках.

В работе также приведены данные по исследованию седиментации образующихся соединений в зависимости от предварительной обработки. Показано, что использование активированных частиц с концентрацией (0.5÷1 г/л воды) позволяет снизить концентрацию ионов тяжелых металлов до требуемой величины (ПДК) и существенно повысить скорость седиментации от 3 до 5 раз.

В результате проведенных исследований был разработан совмещенный кристаллизационно-сорбционный процесс очистки воды с использованием бентонитовой глины.

**В шестой главе приведен** алгоритм расчета аппарата-кристаллизатора, учитывающий стадию дополнительной подготовки, и показана перспективность ее использования. В частности, подготовка материала позволяет уменьшить время процесса, рабочий объем всей аппаратуры и необходимое число аппаратов, что в итоге приводит к уменьшению энергозатрат (до 40%) при одинаковой производительности.

Проведены технико-экономические расчеты процессов водоподготовки и очистки сточных вод с использованием комплексного реагентно-ультразвукового метода обработки воды. Разработаны принципиальные технологические схемы водоподготовки и очистки сточных вод с узлами дополнительной обработки.

В приведенных выводах сформулированы основные результаты работы.

#### Степень обоснованности и достоверности научных выводов

Обоснованность научных положений и выводов работы не вызывает сомнений поскольку базируется на современных методах теоретических и экспериментальных исследований. При контроле параметров используются апробированные методы и аттестованное лабораторное оборудование. Достоверность представленных положений обеспечивается результатами экспериментальных исследований, достаточным объемом данных и апробацией результатов на всероссийских и международных конференциях.

## Научная новизна диссертационной работы заключается

- в разработке методов дополнительной обработки в ультазвуковом поле затравочных частиц, как при водоподготовки, так и при очистке сточных вод (силикаты кальция, различные типы глин, цеолиты бентонит);
- предложен механизм ультразвуковой интенсификации гетерогенной кристаллизации, основанный активации поверхности затравочных частиц, а также за счет снижения энергетического барьера при возникновении в пересыщенном растворе центров кристаллизации;
- установлена продолжительность индукционного периода процесса гетерогенной кристаллизации в зависимости от от степени пересыщения раствора и температуры при водоподготовке;.
- при расчете энергетических характеристик процесса кристаллизации солей жесткости необходимо использовать время индукционного периода  $t_{ind}$ , степень пересыщения раствора и температуру;
- разработана модель очистки сточных вод от тяжелых металлов, базирующаяся на дополнительной обработке поверхности сорбентов, что обеспечивает образование макропор и, соответственно, повышает ионообменные свойства сорбента.

#### Практическая значимость состоит

- в использовании в качестве затравочных частиц материалов на основе природного и техногенного сырья (бентониты, каолины);
- методы подготовки реагентов с использованием ультразвукового поля и дополнительного диспергирования;
- рекомендации по использованию различных методов определения технологических параметров очистки воды (величина рН, оптическая плотность, дисперсности затравочных частиц);
- в разработке технологических схем водоподготовки и очистки сточных вод с использованием узла комплексной реагентно-ультразвуковой подготовки.

#### Внедрение результатов работы

Результаты работы реализованы в рамках работ, в соответствии с планами НИР ИОНХ РАН по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2008-2012 годы.

## Замечания по работе

- 1. В литературном обзоре практически нет ссылок на работы отечественных специалистов. Чем это вызвано?
- 2. Не совсем ясен механизм воздействия ультразвукового поля на затравочные частицы после их переноса в аппарат для очистки сточных вод. Так как не указано время этого переноса то может произойти стихийная агломерация частиц, что не обеспечит требуемый эффект очистки.
- 3. Из данных пятой главы (микроскопические исследования) рис. 44 и рис. 57 трудно определить размеры получаемых частиц
- 4. Из приведенных в работе графиков по определению величины рН от различных факторов (ультразвуковая обработка, использование мешалок, различные добавки) не ясно, какая точность определения этого параметра (рис. 13,15,16, 18,19)
- 5. В диссертационной работе не указывается размер частиц глины до и после обработки в ультразвуковой ванне.

- 6. В работе не сказано о влиянии мощности ультразвуковой ванны на активацию затравочных частиц.
- 7. В шестой главе не даны рекомендации по объему жидкости, в котором затравочные частицы должны подвергаться ультразвуковой обработке.
- 8. Отсутствуют рекомендации по выбору ультразвукового оборудования: конструкция, мощность, тип излучателя применительно к промышленному процессу.
- 9. Отсутствуют сравнительные данные экспериментальных и расчетных зависимостей при оценке энергетических характеристик.
- 10. Имеются замечания и ошибки, касающиеся оформления графических зависимостей в главе 4 и 5.

Сделанные замечания не затрагивают основные положения диссертации и выводы автора. Рецензируемая работа производит хорошее впечатление уровнем эксперимента, большим объемом экспериментальных результатов и их практической значимостью.

# Общая характеристика работы и соответствие паспорту специальности

Диссертационная работа «Гибридный реагентно-ультразвуковой метод очистки воды» Анастасии Павловны Чипряковой представляет собой научно-квалификационную работу, содержащую научно-обоснованное техническое решение, имеющее ряд новых результатов и практическую значимость, внедрение которого вносит значительный вклад в процессы водоподготовки и очистки сточных вод.

Основное содержание диссертации изложено в 15 публикациях, отражающих содержание работы (2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 13 тезисов докладов на Международных и Российских конференциях).

Автореферат полностью соответствует структуре и содержанию диссертации.

Диссертационная работа Чипряковой Анастасии Павловны соответствует паспорту специальности 05.17.08 – «Процессы и аппараты химических технологий» как по формуле специальности, так и по области исследования: 1 - методы изучения химических процессов и аппаратов, совмещенных процессов; - методы изучения и создания ресурсо- и энергосберегающих процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности

Таким образом, на основании вышеизложенного считаю, что работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Чипрякова Анастасия Павловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08 — Процессы и аппараты химических технологий.

#### Официальный оппонент

заведующий лабораторией перспективных

исследований ФГУ

к.т.н., доцент

Макаренков Дмитрий Анатольевич

«12» ноября 2015 г.

107076, Российская

г. Москва, Богородо

Тел.: +7 (495) 963-70-70

e-mail: makarenkovd@gmail.com

Подпись к.т.н., доц. Д.А. Макаренкова удостоверяю

ученый секретарь Ф

K.X.H.

Е.В. Гришечкина