

ОТЗЫВ

официального оппонента Почиталкиной Ирины Александровны
на диссертационную работу Мамченкова Евгения Андреевича
«Получение жидкого стекла из техногенного микрокремнезема», представленную на соискание
ученой степени кандидата технических наук по специальности
2.6.7. Технология неорганических веществ

Актуальность работы

В ряде технологических схем получение продукта основного неорганического синтеза сопровождается образованием многотоннажных техногенных отходов, негативное влияние которых проявляется в загрязнении вредными веществами атмосферного воздуха, подземных и поверхностных вод, почвенно-растительного покрова. В соответствии с классом опасности отходов производства для человека и окружающей среды, предусмотрена оплата за их размещение, которая осуществляется из прибыли предприятия. В целях повышения мотивации производителей к реализации безотходных технологий размер этой оплаты постоянно увеличивается.

Микрокремнезем является побочным продуктом производства фторида алюминия и представляет собой аморфный тонкодисперсный диоксид кремния с примесями соединений фтора (класс опасности 2) и алюминия. Из 4 млн. т. микрокремнезема, образовавшегося в результате деятельности предприятия АО «ФосАгро» г. Череповец лишь 3,75% направляется на утилизацию, остальное количество размещается на полигонах.

В связи с этим, работа автора, направленная на использование очищенного и модифицированного микрокремнезема в качестве вторичного сырья для получения силикат-глыбы и далее жидкого стекла, обеспечивающая утилизацию техногенных отходов и снижение их токсического воздействия на окружающую среду, является актуальной.

Научная новизна работы:

– установлено, что при концентрации ионов алюминия в микрокремнеземе свыше 0,9% или более 3 % кремнефторид-ионов в пересчете на фтор, выход жидкого стекла снижается до значений, близких к нулю. В тоже время фторид ионы при концентрации до 4% не оказывают значительного влияние на стабильность раствора жидкого стекла в течение суток;

– разработана оригинальная лабораторная методика получения жидкого стекла с предварительной модификацией микрокремнезема, заключающаяся в смешении в течение 10 минут микрокремнезема с раствором гидроксида натрия с концентрацией 25% в при соотношении твердой и жидкой фазы 1:5, что позволяет снизить массовую долю алюминия в микрокремнеземе до 0,7%, его последующей фильтрацией и растворением двумя равными порциями в воде при интенсивном перемешивании и температуре 95 °С в течении 20 минут, что позволяет получить жидкое стекло со значением силикатного модуля 2,8 и более без использования дополнительных стадий и химических реагентов.

Практическая значимость работы:

– разработаны новые подходы к совершенствованию процессов переработки микрокремнеземанеутилизируемого отхода производства фторида алюминия за счет его эффективной очистки с целью дальнейшего получения жидкого стекла.

– предложен способ ресурсосбережения при производстве жидкого стекла, заключающийся в использовании микрокремнезем отхода производства фторида алюминия вместо осадочных горных пород (трепел, опока, диатомит).

– выполнен комплекс исследований, направленный на разработку физико-химических основ модификации микрокремнезема. Установлено, что обработка микрокремнезема модифицирующим

раствором с концентрацией гидроксида натрия 25% увеличивает растворимость микрокремнезема до 92%.

– установлено, что рациональная с точки зрения продукта концентрация гидроксида натрия составляет 25 %, время обработки – 10 мин., при температуре 20 °С. Такой режим обработки обеспечивает снижение содержания соединений алюминия в микрокремнеземе до 0,7% и позволяет получить жидкое стекло с силикатным модулем 2,8 без очистки от избытка щелочи.

– предложено повторное использование модифицирующего раствора щелочи на стадии модификации микрокремнезема с предварительной корректировкой его состава.

– определены рациональные режимно-технологические параметры процесса растворения модифицированного микрокремнезема в каустике (температура 95 °С, время обработки 20 мин.) и даны рекомендации по его аппаратурно-технологическому оформлению.

– на основе полученных экспериментальных данных разработана принципиальная технологическая схема получения жидкого стекла из микрокремнезема которая позволяет сократить число технологических операций и исключить образование сточных вод. Нарботана опытная промышленная партия жидкого стекла (подтверждено соответствующими актами) в количестве 55 тонн.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений

Обоснованность и достоверность научных положений и заключения по результатам диссертационной работы подтверждается анализом научных и технологических достижений в области переработки техногенных отходов на кондиционные продукты, включая отечественные и зарубежные литературные источники.

Оценка содержания диссертации, ее завершенность в целом

Диссертация объемом 158 страниц, включающих 33 рисунка, 19 таблиц, 262 литературные ссылки, состоит из введения, четырех глав и заключения.

Во введении представлено обоснование темы диссертации, актуальность исследования, цель, задачи, научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава представляет собой обзор периодической и патентной литературы и содержит сведения о составе и свойствах микрокремнезема, влиянии на процесс его переработки сопутствующих примесей, областях использования микрокремнезема, включая химически модифицированный продукт.

Вторая глава содержит описание применяемых методов химического, физико-химического анализа и методику модифицирования поверхности микрочастиц кремнезема для последующего получения жидкого стекла низкотемпературным безавтоклавным способом.

Третья глава посвящена описанию результатов экспериментов и их обсуждению: сравнительному анализу физико-химических свойств исходного кремнезема производства АО «ФосАгро-Череповец» и модифицированного образца. Показана возможность синтеза жидкого стекла из модифицированного микрокремнезема и влияние содержания ионов F^- , SiF_6^{2-} и Al^{3+} в реакционной массе на выход жидкого стекла. Приведены балансовые расчеты и технологические параметры процесса.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

1. Недостаточно четко сформулирована научная новизна работы: в п.1. не раскрыто химическое поведение и влияние указанного содержания ионов алюминия и гексафторосиликат-ионов на получение жидкого стекла с заданным модулем, а в п.2 не указаны физико-химические особенности протекания процесса, и не обоснован выбор условий его проведения.

2. Общее замечание: в подрисуночных подписях и описаниях рисунков автореферата и диссертации не указаны условия, при которых были получены данные. Например, на рисунке 1 автореферата страница 6 и рисунке 3.10 диссертации страница 77 не указаны: температура, при которой проводились эти эксперименты, рН реакционной смеси, концентрации кислот и щелочи, соотношение Ж:Т, режим перемешивания, дисперсность микрокремнезема.

3. Из рисунка 2 автореферата страница 7 и рисунка 3.11 диссертации страница 78 видно, что поведение групп кривых под номерами 2-4 и 5-8 на промежутке времени от 15 до 30 минут существенно различается. Чем объясняется такое поведение?

4. На рисунке 3 автореферата страница 8 и рисунке 3.19 диссертации стр.93 представлено влияние содержания F^- , SiF_6^{2-} и Al^{3+} ионов в реакционной массе на выход жидкого стекла. Откуда следует, что наибольшее влияние на его выход оказывают ионы алюминия, при их концентрации в реакционной смеси свыше 1 % выход жидкого стекла снижается практически до нуля. В отсутствие результатов комплексного анализа (концентрации этих ионов жидкой и твердой фазах) требуется пояснить - это относится к жидкому стеклу с модулем 2,8 и силикат натрия с модулем 1 не образуется?

В то же время фторид-ионы не оказывают значительного влияния на процесс растворения диоксида кремния, а кремнефторид-ионы тормозят процесс синтеза жидкого стекла (это относится к жидкому стеклу с модулем 2,8?) в чем причина торможения?

При наличии в микрокремнеземе более 3 % масс кремнефторид-ионов в пересчете на фтор выход жидкого стекла также снижается до значений, близких к нулю. А наличие фторид-ионов 4 % масс. от массы микрокремнезема не оказало значительного влияния на выход жидкого стекла. Какова, по мнению автора, химическая природа влияния содержания примеси иона алюминия в диапазоне от 0,5 масс. % до 1,0 масс. % и гексафторосиликат-иона свыше 3,0 масс. % на выход жидкого стекла?

5. В соответствии с описанием технологической схемы (стр. 111 диссертации) предусмотрено дробное введение в реактор модифицированного микрокремнезема. Чем обусловлена такая необходимость? Учитывалось ли разогревание реакционной смеси при введении твердого гидроксида натрия и известкового молока в лопастные смесители 4 и 13, соответственно, отразится ли это на протекании процессов в следующих аппаратах схемы?

Указанные замечания не снижают ценности диссертационной работы Мамченкова Е.А., которая выполнена на достаточно высоком уровне и оставляет положительное впечатление.

Заключение

Диссертация Мамченкова Е.А. представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, содержание, основные положения, выносимые на защиту и полученные результаты которой достаточно полно изложены в научных трудах соискателя и полностью отвечают паспорту специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ, в части пункта 1 формулы специальности: производственные процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты. По области исследований пункта 4: способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты.

Считаю, что диссертация Мамченкова Е.А. по своей актуальности, научной новизне, практической значимости и достоверности результатов соответствует критериям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Правительством РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (ред. от 11.09.2021 г.), а её автор – Мамченков Евгений Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ за разработку научных основ технологии получения

жидкого стекла из побочного продукта производства фторида алюминия- микрокремнезема, что обеспечивает ресурсосбережение и рациональное природопользование.

Официальный оппонент:

Профессор кафедры технологии неорганических
веществ и электрохимических процессов
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»
доктор технических наук по специальности
05.17.01 – Технология неорганических веществ
(технические науки)
ученое звание: доцент

Почиталкина Ирина Александровна

11.01.2022 г.

Почтовый адрес: 125047, Россия, г. Москва, Миусская пл., д. 9

e-mail: pochitalkina@list.ru

ПОДПИСЬ *И. А. Почиталкина*
УДОСТОВЕРЕН
СЕКРЕТАРЬ
УЧУ И. И. МЕНДЕЛЕЕВ



(Н. В. Калашников)

Вход. № *105-7316*
от *14* янв. *01* 20*22* г.
подпись *И. А.*