

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕТА

на диссертационную работу **Фазлутдинова Константина Камиловича** "Физико-химические особенности утилизации растворов Cr(VI) с использованием стальной стружки: кинетика восстановления, фазообразование, структура и морфология осадка", представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Диссертация Фазлутдинова К.К. посвящена решению **актуальной проблемы**, состоящей в поиске новых технических решений очистки сточных вод от высоко токсичного шестивалентного хрома, используемого в гальваническом производстве в процессах хромирования, хроматирования, анодирования, травления диэлектриков и т.п. Диссертация включает введение, 5 глав, выводы по главам, заключение, список используемой литературы. Содержание работы изложено на 154 странице машинописного текста, содержит 14 таблиц и 47 рисунков. Библиографический список включает 174 наименования.

Целью работы являлось выявление физико-химических закономерностей восстановления Cr(VI) в сернокислых растворах стальной стружкой для создания одностадийного метода обезвреживания хромсодержащих растворов с получением компактных малообводненных осадков, изучение их состава, структуры и морфологии.

Во введении диссертантом показана актуальность работы, ее цель, определена научная новизна и практическая значимость, поставлены задачи и приведены методы исследования, обоснована достоверность полученных результатов, отмечен личный вклад автора.

В главе 1 диссертации изложена существующая проблема хромсодержащих сточных вод. Показана токсичность Cr(VI) и отмечено, что наибольшую экологическую опасность соединения хрома несут в виде отходов гальванических производств. Рассмотрены различные методы очистки гальванических стоков от хрома. На основании проведенного литературного обзора сделан вывод о необходимости разработки нового реагентного метода с использованием стальной стружки для восстановления Cr(VI) в сернокислых растворах в одну стадию. Одновременно решая вопрос получения компактных мало обводненных хром-железистых осадков,

и проводя оценку возможности их использования в качестве сырья для производства феррохрома предприятиями ферросплавной промышленности.

В главе 2 использованные методы исследования с описанием применяемых реагентов, приборов и методик. В работе использовали модельные реакционные смеси, содержащие в качестве основных компонентов хромовый ангидрид CrO_3 и серную кислоту H_2SO_4 . Кинетические исследования проводили в термостатируемых условиях с использованием метода избыточных концентраций. Химический состав осадков определяли на оптическом эмиссионном спектрометре iCAP 6300 Duo “Thermoscientific”. Локальный элементный состав осадков выполняли на микроскопе JEOL JSM 6390 LA, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским анализатором JEOL EX-23010 BU при ускоряющем напряжении электронов 10 кВ (погрешность измерений до 10 %). Рентгенофазовый анализ осадков проводили на приборе RIGAKU DNAX 2200 PC. Микроизображения осадков получены на электронном микроскопе JSM – 5900 LV.

В главе 3 описаны результаты кинетических исследований в реакционной системе “хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка” от концентраций исходных компонентов, температуры процесса, примесей солей металлов с определением порядка реакции, константы скорости и эффективной энергии активации. Основная часть работы в этой главе посвящена оценке влияния параметров системы (температуры, расхода стальной стружки, исходной концентрации Cr(VI)) на частоту и амплитуду концентрационных колебаний на кривых зависимости изменения содержания в водном растворе ионов Cr(VI) в присутствии серной кислоты и стальной железной стружки. Определенный объем работы связан с изучением влиянием примесей хлорида, фторида, нитрата, фосфата, ацетата натрия, сульфатов меди и цинка на процесс восстановления ионов шестивалентного хрома до трехвалентного. При этом показано, что указанные добавки снижают степень восстановления хрома (VI) стальной стружкой и в большинстве случаев уменьшают амплитуду колебаний в анализах содержания хрома в растворах. Последний раздел главы посвящен расчету кажущейся энергии активации процесса по кинетическим кривым в системе «20 г/л CrO_3 - 6 мл/л H_2SO_4 - 800 г/л стальной стружки». Автором диссертации принят первый порядок реакции по иону хрома (VI) и проведен расчет температурной зависимости скорости процесса в области 24 – 70°C. Для

системы: «1 г/л CrO_3 , 6 мл/л H_2SO_4 , 800 г/л стальная стружка» расчет кажущейся энергии активации составил $10,3 \pm 0,51$ кДж/моль, а для системы: «20 г/л CrO_3 , 6 мл/л H_2SO_4 , 800 г/л стальная стружка» составил $8,6 \pm 0,43$ кДж/моль. Низкие значения энергии активации приводят автора диссертации к выводу, что скорость процесса лимитируется транспортом процессами диффузии ионов хрома (+6).

В главе 4 представлены результаты исследования фазообразования в получаемых твердых осадках после восстановления в водных кислых растворах иона хрома (+6) железной стружкой. Показано, что осадок в среднем состоит из 61 масс.% железа, 20 масс.% хрома, 6 масс.% серы и 13 масс.% кислорода. Получены рентгенограммы осадков, на которых зафиксированы кристаллические фазы гетита, ярозита, гематита, хромата железа и гидроксидов хрома с разной степенью окисления, швертманнита и гидрониумярозита. В отожжённых при 600°C осадках гетитного типа были найдены Fe_2O_3 (маггемит-Q и гематит), что по мнению автора не исключает присутствия аморфных хромовых фаз. При обобщении полученных данных автором была построена диаграмма состояния осадка в изучаемой системе и показана схема его эволюции в зависимости от исходной концентрации в растворе иона хрома (+6). Согласно снятым микроизображениям осадка при проведении процесса с начальной концентрацией 400 г/л хромового ангидрида видно его значительное укрупнение с отнесением к гидрониумярозитному типу без включения практически жидкой фазы. В работе сняты также термограммы ТГА и ДТА с выявлением термоэффектов. Рассмотрен механизм фазообразования в системе « CrO_3 - H_2SO_4 - стальная стружка» и природа концентрационных колебаний хрома (VI) в растворе. В качестве основной причины возникновения концентрационных колебаний предложено считать образование слоистых двойных гидроксидов фойгеритной структуры в приповерхностных к стружке слоях и связанных с их участием периодических поверхностных процессов «пассивация-депассивация».

В главе 5 приведены данные испытаний и разработки технологической схемы очистки хромосодержащих сточных вод с использованием стальной стружки. В материалах главы 5 приведены данные степени извлечения в осадок хрома в зависимости от исходной концентрации иона хрома (+6) в растворе. Отмечено неоднозначное влияние увеличения расхода серной кислоты на извлечение хрома в осадок, которое зависит от начального содержания иона хрома (+6) в растворе. Пока-

зано возрастание извлечения хрома в осадок с увеличением расхода стальной стружки и с повышением температуры. Разработанная технологическая схема процесса утилизации хромсодержащих сточных вод апробирована на участке очистки хромсодержащих стоков ООО «НПП Электрохимия» Екатеринбург, что подтверждено актом внедрения. Экономический эффект без учета затрат на отработку и внедрение технологии составил 134107 рублей.

В заключении представлены основные результаты и выводы диссертационной работы.

В целом, рецензируемая диссертация структурирована, информативна, и выполнена в объеме, необходимом для кандидатской диссертации. Цели и задачи диссертационной работы сформулированы четко, сделанные выводы логически вытекают из полученных результатов. Диссертант принимал активное участие в выполнении экспериментальной работы и подготовке и публикации полученных результатов. Достоверность полученных результатов исследования определяется использованием современных поверенных средств измерений.

Научная новизна работы

- определены оптимальные условия и построена диаграмма образования компактных малообводненных железо-хромсодержащих осадков, исходя из соотношения в системе « хромовый ангидрид – серная кислота – стальная стружка»;
- установлены элементный и фазовый состав, морфология и эволюция железо-хромсодержащих осадков в зависимости от условий их образования;
- предложен механизм возникновения периодических концентрационных колебаний содержания в растворе Cr(VI) и Cr(III) в реакционной системе “CrO₃ - H₂SO₄ - стальная стружка” на основе представлений о чередовании процессов пассивации и депассивации стружки.

Практическая значимость работы

- предложена и апробирована на предприятии «НПП Электрохимия» и ОАО «Златоустовский часовой завод» технологическая схема очистки водных растворов от хрома (VI) с получением железо-хромсодержащих осадков, признанных ценным сырьем для феррохромового производства;

- экономический эффект на предприятии «НПП Электрохимия от применения получаемых в ходе утилизации осадков без учета затрат на отработку и внедрение технологии составил 110780 руб.

Достоверность результатов диссертационного исследования и обоснованность выводов подтверждены автором использованием современных методов исследования и анализа, сертифицированного исследовательского оборудования, математических методов обработки полученных результатов, внедрением на действующих производствах.

По диссертационной работе имеются следующие замечания.

1. Расчет кинетических параметров в диссертации не представлен в полном объеме: отсутствуют данные изменения скорости процесса от продолжительности его протекания; непонятно по какому участку кинетической кривой проводился расчет кажущейся энергии активации, так как на начальном участке (первые 10 мин) скорость в 20 раз выше, чем на последующем участке; совершенно необоснованно принято, что константа этого сложного процесса имеет первый порядок по концентрации иона хрома (+6) в растворе.

2. В работе отсутствуют расчеты термодинамических потенциалов реакций, ответственных за восстановление шестивалентного иона хрома. Не показано, какую роль играет водород, выделяющийся в процессе взаимодействия кислоты с железом.

3. Большой объем материала **необоснованно** отведен в работе графическим зависимостям изменения концентрации хрома в растворе от времени проведения процесса, иллюстрирующие колебания содержания этого металла в пробах, отобранных в разные периоды, что связано с неравновесным состоянием системы при отсутствии перемешивания раствора в реакторе. В то же время отсутствуют данные изменения содержания серной кислоты в процессе восстановления ионов хрома (+6), которые помогли бы раскрыть последовательность протекания процессов обезвреживания хромсодержащих стоков.

4. На стр.107 электрохимические полуреакции (4.6-4.9) восстановления шестивалентного хрома и трехвалентного железа записаны неверно. Левая часть реакции должна включать электроны, принимающие участие в процессе восстановления.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней»

Диссертационная работа Фазлутдинова Константина Камилевича является актуальной законченной научно-квалификационной работой, имеет новизну и практическую значимость. Основные результаты диссертации изложены в 8 работах в ведущих научных изданиях, рекомендованных ВАКом, 2 статьях в научных сборниках, 6 тезисах докладов Всероссийских и Международных конференций. Содержание диссертации соответствует основным идеям и выводам работы. Положения и выводы диссертационной работы достаточно обоснованы. Автореферат правильно отражает содержание диссертации. Качество оформления диссертации находится на хорошем уровне.

Диссертационная работа "Физико-химические особенности утилизации растворов Cr(VI) с использованием стальной стружки: кинетика восстановления, фазообразование, структура и морфология осадка" отвечает всем требованиям, сформулированным в п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г № 842 (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335). В ней решена актуальная физико-химическая задача, отвечающая паспорту специальности, а ее автор Фазлутдинов Константин Камилевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент,
доктор технических наук, старший научный сотрудник, заведующий кафедрой аналитической и физической химии ФГБОУ "Челябинский государственный университет"



Колесников Александр Васильевич

Почтовый адрес: 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129
Рабочий телефон: (351)799-70-64
E-mail: avkzinc@csu.ru

Подпись Колесникова А.В. заверяю,

Специалист по кадрам

В.И. Акутина



«28» ноября 2017 г.