

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕТА

на диссертационную работу "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 Фазлутдиновым Константином Камилевичем по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Изучение физико-химических закономерностей процессов обезвреживания высокотоксичных отработанных Cr(VI) – содержащих промышленных растворов представляет большой интерес с точки зрения получения новых представлений о механизме и природе поведения ионов хрома и железа в системе "CrO₃ – H₂SO₄ – Стальная стружка". Практический интерес данной задачи лежит в области решения важной экологической проблемы, связанной с разработкой ресурсосберегающих технологий рекуперации хрома и железа из отработанных промышленных растворов и производственных сточных вод с последующей их утилизацией в технические продукты, обладающие полезными свойствами.

Одним из основных источников отработанных Cr(VI) – содержащих промышленных растворов являются гальванические производства хромирования, хромирования, травления медных сплавов, а также образующиеся при этом промывные воды. Традиционные технологии, применяемые сегодня для обезвреживания отработанных электролитов и промывных вод гальванического производства, в том числе и Cr(VI) – содержащих, основаны на реагентных методах, приводящих к образованию сильно обводненных осадков – гальванических шламов. Обработка таких шламов обычно сводится к их уплотнению, обезвоживанию и захоронению, что помимо прямого ущерба от потерь соответствующего техногенного сырья влечет непроизводительные затраты, связанные с проведением названных операций. Депонирование таких осадков в гальванохранилища приводит к загрязнению окружающей среды токсичными компонентами.

Поэтому вовлечение гальванических шламов в материальное производство в качестве техногенного сырья является экономически и экологически целесообразным. Учитывая дефицит хромового сырья, низкую степень использования хрома в производствах и больших потерь хрома с электролитами, проблема его рекупера-

ции непосредственно из отработанных электролитов и промывных вод гальванических производств, становится актуальной.

Учитывая это, следует отметить, что тема диссертационной работы Фазлутдинова Константина Камилевича, посвященная установлению физико-химических закономерностей процессов рекуперации Cr(VI) из отработанных электролитов и промывных вод стальной стружкой в сернокислых средах является **актуальной**, а ее результаты могут найти практическое применение в виде технологических решений на предприятиях, имеющих гальванические производства.

Результаты, полученные в диссертационной работе Фазлутдинова К.К., обладают **научной новизной**, заключаемой в следующем:

1. Определены условия восстановления Cr(VI) стальной стружкой с образованием малообводненных кристаллических осадков в системе "хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка".

2. Выявлен колебательный характер изменения концентрации Cr(VI) и Cr(III) в системе "хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка".

3. Комплексно изучена кинетика процесса восстановления соединений Cr(VI). Установлены кинетические зависимости содержания Cr(VI) в растворе от условий проведения процесса, определены частные кинетические порядки процесса восстановления Cr(VI), эффективные константы скорости реакции, величина эффективной энергии активации. Показано влияние на кинетику процесса анионных и катионных примесей.

4. Изучены осадки, получаемые в процессе утилизации Cr(VI) в системе "хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка". Установлены элементный и фазовый состав, морфология и структура железо-хромсодержащих осадков в зависимости от условий их образования. Определены оптимальные условия и построена диаграмма образования компактных малообводненных железо-хромсодержащих осадков, исходя из соотношения хромового ангидрида и серной кислоты в системе "хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка".

6. Предложен механизм возникновения периодических концентрационных колебаний хрома и процесса фазообразования в реакционной системе "хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка".

7. Показано влияние условий проведения процесса восстановления Cr(VI) стальной стружкой на степень извлечения хрома из водных растворов. Предложена одностадийная технологическая схема обезвреживания хромсодержащих растворов с получением компактных малообводненных осадков.

В данной работе представлен большой объем экспериментальных данных, полученных автором при изучении кинетики процесса восстановления Cr(VI) и влияния различных факторов на скорость и степень извлечения Cr(VI), элементного и фазового состава образующегося осадка, его микроструктуры, морфологии, влажности и определении оптимальных параметров технологического процесса очистки Cr(VI) – содержащих растворов.

Во введении обоснованы актуальность исследования, научная и практическая ценность, сформулированы цель и задачи работы, изложены выносимые на защиту положения, приведены сведения о структуре и объёме диссертации.

В первой главе проведен обзор литературы по проблеме хромсодержащих гальванических жидких отходов, их очистке и утилизации, показаны достоинства и недостатки существующих реагентных и физико-химических методов утилизации. Проведен анализ имеющихся в литературе сведений о составе и условиях образования железо-хромовых твердых соединений.

Во второй главе изложены методы исследования с описанием применяемых реагентов, приборов и методик. В работе использованы как химические, так и физико-химические современные методы: титрование, оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, энергодисперсионный рентгеновский анализ, термогравиметрический и дифференциально-термический анализ.

В третьей главе приведены данные кинетических исследований в системе “хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка” в зависимости от концентраций исходных компонентов, температуры процесса, примесей солей металлов с определением порядка реакции, константы скорости и эффективной энергии активации.

Установлено, что во всех исследуемых системах, отличающихся исходной концентрацией CrO₃ (от 0,25 до 400 г/л) и моделирующих проточную, непроточную промывную воду и отработанный электролит хромирования, процесс восста-

новления Cr(VI) в Cr(III) сопровождается образованием легко фильтруемого хромсодержащего осадка без введения в исследуемую систему агента-осадителя.

При проведении кинетических исследований автором впервые обнаружены периодические концентрационные колебания содержания Cr(VI) и Cr(III) в изучаемой системе по типу "снижение – рост", причем эти колебания симбатны и находятся в противофазе, что подчеркивает их органическую связь и общую природу изменения их содержания в системе "CrO₃–H₂SO₄ – стальная стружка". Экспериментально определены концентрационные границы компонентов системы, в которых протекают концентрационные колебания хрома в условиях частичной пассивации поверхности железа, установлены лимитирующие факторы, влияющие на характер и кинетику колебательного процесса, рассчитаны значения эффективной константы скорости и энергии активации процесса извлечения хрома.

Различные значения эффективных констант скорости, рассчитанные для несходящих участков кинетической кривой, характеризующих уменьшение содержания Cr(VI), свидетельствуют о различной физико-химической природе процессов, протекающих в изучаемой системе. Низкие значения энергии активации (10,3 и 8,6 кДж/моль) указывают на протекание данных процессов в смешанно-диффузионной области, при этом лимитирующей стадией является внешняя диффузия.

В четвертой главе даны результаты изучения процессов фазообразования в рассматриваемой системе: определение структуры, морфологии, элементного и фазового состава осадков, их эволюции от условий образования.

Полученные результаты по изучению элементного, фазового состава осадка, изменению его микроструктуры и морфологи позволили автору установить наличие в образующемся осадке, в зависимости от условий проведения процесса, соответствующие содержания Fe, Cr, S и O, при этом железо присутствует в виде трех индивидуальных фаз. Показано, что эволюция состава осадка с ростом исходной концентрации CrO₃ в системе идет в следующем направлении: оксигидраты железа (крупно - и мелкокристаллический гетит) → гидрокосульфаты железа (швертманнит и гидронинумрозит). Наличие в составе осадка хрома подтверждено автором результатами рентгенофазового анализа отожженных гидрокосульфатных типов осадков при температуре 600°C, в которых хром содержится в виде индивидуаль-

ных фаз – Cr_2O_3 и CrO_3 . При этом значение влажности всех типов осадков имеет значительно меньшую величину, чем влажность гальванического шлама, формирующегося по существующей традиционной схеме обезвреживания Cr(VI) – содержащих растворов. Результаты структурно – фазовых исследований позволили автору впервые построить диаграмму изменения состава и морфологии осадка, образующегося в исследуемой системе в зависимости от концентрации её основных компонентов.

На основании совокупности полученных результатов исследований автором предложен механизм образования осадка в системе " $\text{CrO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$ – стальная стружка", объясняющий причины возникновения в ней периодических концентрационных колебаний хрома и стабилизации определенного типа железо-хромсодержащих фаз.

Причиной возникновения периодических колебаний автор считает чередование периодических поверхностных процессов "пассивация и депассивация" стальной стружки за счет образования на ее поверхности и последующего разрушения метастабильных фаз типа слоистых двойных гидроксидов Fe(II) и Fe(III) фойгеритной природы, включающих в свою структуру хромсодержащие соединения, либо за счет процессов адсорбции, либо изоморфизма.

Пятая глава носит прикладной характер и содержит результаты извлечения хрома из растворов в зависимости от условий проведения процесса, а также описание применения разработанной технологии на участке хромирования в ООО "НПП Электрохимия" (г. Екатеринбург). Автором показано, что при определенных условиях возможно снижение концентрации хрома в растворе в одну стадию до норм ПДК с образованием железо-хромсодержащего осадка с концентрацией хрома в нем до 30%.

В заключении представлены основные результаты и выводы диссертационной работы.

В целом, диссертационная работа логично структурирована, информативна, и выполнена в объеме, необходимом для кандидатской диссертации. Цели и задачи сформулированы четко, сделаны выводы, логически вытекающие из полученных результатов. Приведены свидетельства практического использования полученных результатов работы на двух гальванических производствах и предложено два вари-

анта возможного использования образующихся в процессе утилизации железо-хромовых осадков.

Достоверность представленных в диссертационной работе научных результатов по извлечению хромсодержащих соединений из реакционной системы "CrO₃-H₂SO₄ - стальная стружка" и обоснованность выводов подтверждены автором использованием современных физико-химических методов исследования и анализа, сертифицированного исследовательского оборудования, математических методов обработки полученных результатов и их обобщением графоаналитическим методом, грамотной интерпретацией экспериментальных данных.

Диссертационная работа Фазлутдинова К. К. имеет важное **практическое значение**, поскольку решает достаточно трудную экологическую задачу, связанную с разработкой технологического решения обезвреживания Cr(VI) - содержащих отработанных технологических растворов и производственных сточных вод с рекуперацией ценных компонентов. Автором установлены оптимальные технологические параметры процесса извлечения хрома (исходные концентрации CrO₃, H₂SO₄, масса стальной стружки, температура процесса, время пребывания компонентов в реакционной зоне) в виде малообводненного железо - хромсодержащего осадка высокой степени кристалличности. Образование железо-хромсодержащего осадка происходит в одну стадию без введения в систему реагента-осадителя.

Разработана ресурсосберегающая, малоотходная технология и принципиальная технологическая схема рекуперации хрома из отработанных растворов электролитов и промывных вод гальванического производства хромирования с получением железо-хромсодержащего техногенного сырья, пригодного для производства феррохрома и/или в качестве пигмента для получения модификации краски «железный сурик». Технология прошла промышленное испытание в ООО "НПП Электрохимия" (г. Екатеринбург, Свердловская область) и ОАО "Златоустовский металлургический завод" (г. Златоуст, Челябинская область) для обезвреживания хромсодержащих стоков гальванического производства.

Полученные в данной работе результаты проведенных исследований могут быть использованы на предприятиях военно-промышленного комплекса, машиностроительных и других, где имеются гальванические производства, для очистки

(обезвреживания) и утилизации высокотоксичных хромсодержащих технологических растворов и сточных вод.

Результаты данной диссертационной работы могут быть использованы в лекционных курсах и практических занятиях в высших учебных заведениях при подготовке бакалавров и магистров по направлению 18.03.02 – «Техносферная безопасность».

Диссертационная работа написана грамотно, четко структурирована, оформлена в соответствии с требованиями стандартов на оформление текстовой документации. Материал изложен последовательно и хорошо иллюстрирован. Выводы и основные положения работы научно обоснованы. Ссылки на литературу приведены с учетом последних достижений в области физико-химических закономерностей процессов очистки (обезвреживания) и методов утилизации отработанных технологических растворов и сточных вод, содержащих токсичные металлы, в том числе и соединения Cr(VI), с целью разработки ресурсосберегающих, малоотходных технологий. Поставленная цель и связанные с ней задачи автором достигнуты. Тема диссертационной работы соответствует заявленной научной специальности 02.00.04 – Физическая химия. Основные результаты в полной мере отражены в 16 публикациях, в том числе в 8 статьях, опубликованных в реферируемых российских научных изданиях, рекомендуемых ВАК, а также прошли апробацию на 6 научных всероссийских и международных конференциях, что также подтверждает достоверность полученных результатов.

При ознакомлении с диссертационной работой возникли следующие вопросы и замечания.

1. Исследовательская часть работы соискателя связана с проведением многофакторного эксперимента (влияние на степень извлечения Cr(VI) исходных концентраций каждого компонента системы, температуры, времени экспозиции), что потребовало постановки огромного количества индивидуальных опытов. Почему автор не использовал в проведении исследований оптимизацию и регрессивный метод планирования эксперимента, что позволило бы при выполнении диссертационного исследования существенно сократить трудовые и материальные затраты?

2. Анализируя результаты кинетических исследований процесса восстановления Cr(VI), автор делает вывод об "... ускорении процесса с ростом исходного

содержания Cr(VI) ...” в исследуемой системе (стр. 68, рис. 3.11). В тоже время на стр. 79 в табл. 3.4 приведены рассчитанные кажущиеся значения константы скорости реакции восстановления Cr(VI), которые свидетельствуют о замедлении скорости процесса с увеличением исходной концентрации Cr(VI). Как автор может объяснить такое противоречие?

3. Кажущиеся константы, определенные для каждого участка кинетической кривой изменения содержания Cr(VI) после ее математической обработки (рис. 3.16), приведенные в табл. 3.3 (стр. 78), имеют разные значения, убывающие от 1 участка к 4. Означает ли это, что каждый участок на кинетической кривой соответствует вполне определенному процессу, протекающему в системе на соответствующем временном отрезке. Если да, то какова природа этих процессов для каждого участка?

4. Диаграмма изменения состава и морфологии осадка (рис. 4.14, стр. 103) построена для систем, в которых его образование происходило при неизменном содержании стальной стружки (800 г/л) и переменных концентрациях оксида хрома (VI) и серной кислоты. Отражается ли на составе и морфологии осадка изменение в системе третьего основного компонента – стальной стружки?

5. При описании принципиальной технологической схемы процесса утилизации хромсодержащих сточных вод (на взгляд рецензента это схема основного производства – процесса хромирования деталей, но никак не утилизации), которая прошла промышленные испытания на двух производствах, автору следовало бы привести:

- характеристику утилизируемых хромсодержащих растворов (объемы, качественный и количественный состав отработанного электролита и промывных вод, их объемное соотношение при смешении и расчетные концентрации хрома);
- оптимальные параметры технологического процесса утилизации (концентрации основных компонентов, температуру и время пребывания перерабатываемой системы в реакционной зоне аппарата);
- массовый выход феррохром содержащего техногенного сырья на единицу утилизируемого объема раствора.

6. Выводы автора о возможности использования феррохром содержащего осадка не подтверждены сопоставлением содержания хрома и железа и их массово-

го соотношения в составе минерального сырья, используемого для производства феррохрома, и в осадке. Также касается и использование данного осадка в качестве пигмента для приготовления масляной краски «железный сурик». В работе не приведены результаты испытаний его основных свойств (укрывистость, время высыхания и т.п.) и не ясно, соответствуют ли они техническим характеристикам масляной краски «сурик железный», например, марки МА-15 (ГОСТ 10503-71), получаемой из железной руды.

7. В работе не указано, как будет поддерживаться оптимальное соотношение основных компонентов системы $\text{CrO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$ – стальная стружка при реализации предлагаемой технологии. Масса стальной стружки будет уменьшаться в связи с процессами ее травления и окисления, при этом будет меняться в системе массовое соотношение компонентов оксида хрома (VI) и серной кислоты, которое, по мнению автора, является лимитирующим фактором восстановления $\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$.

8. В работе имеются некоторые опечатки и неточности, которые автору работы необходимо устранить.

Указанные замечания не затрагивают основных положений новизны и практической значимости выполненной работы и не снижают ее ценности.

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

Диссертационная работа Фазлутдинова Константина Камилевича “Физико-химические особенности утилизации растворов Cr(VI) с использованием стальной стружки: кинетика восстановления, фазообразование, структура и морфология осадка” является законченной научно-квалификационной работой. В работе содержатся новые научные данные, позволяющие объяснить кинетику процесса, механизм образования железо - хромсодержащих осадков и природу периодических концентрационных колебаний хрома во времени в системе $\text{CrO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$ – стальная стружка”, что имеет существенное значение для развития физической химии и практического использования полученных результатов для разработки новой универсальной технологии утилизации хромсодержащих водных растворов.

Диссертационная работа отвечает паспорту заявленной специальности и 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), а ее автор Фазлутдинов Константин Камилевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент,
кандидат химических наук, профессор, профессор кафедры
физико-химической технологии защиты биосферы ФГБОУ ВО
«Уральский государственный лесотехнический университет»,
Заслуженный эколог РФ, Заслуженный изобретатель РФ

Почтовый адрес: 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37
Рабочий телефон: 8(343)262-96-50
E-mail: biosphera@usfeu.ru

Подпись Липунова И.Н. заверяю



Липунов Игорь Николаевич

И.Н. Липунов
И.Н. Липунов
И.Н. Липунов
И.Н. Липунов

«29» ноября 2017 г.