

УТВЕРЖДАЮ:

Директор ФГБУН Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии наук,
академик РАН, доктор химических наук



Кожевников Виктор Леонидович

«23» Июня 2017 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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

Актуальность темы исследования состоит в решении одной из важнейших проблем современного гальванического производства - утилизации хромсодержащих стоков. Необходимость решения данной проблемы вызвана с одной стороны высокой экологической опасностью соединений шестивалентного хрома, их токсичностью и канцерогенностью, а с другой - отсутствием простого и дешевого метода утилизации, позволяющего в одну стадию получать компактные кристаллические малообводненные хромсодержащие осадки, отличающиеся хорошей фильтруемостью и сравнительно простым качественным составом. Последнее обстоятельство необходимо для возможности последующего использования полученного хромсодержащего шлама в других отраслях промышленности. На сегодняшний день метода утилизации хромсодержащих стоков, отвечающего всем выше обозначенным критериям, нет. Попытка создания такого метода произведена в диссертационном исследовании Фазлутдинова К.К.

Диссертация состоит из введения, пяти глав с выводами, заключения, списка литературы и трех приложений.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформированы цели и задачи диссертационной работы, отмечены научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, а также результаты апробации на действующих производствах.

В первой главе проведен литературный обзор по теме хромсодержащих стоков, методов их утилизации, возможных продуктов утилизации и способов их применения. Показаны недостатки существующих реагентных и физико-химических методов утилизации. Учитывая, что в основе изучаемого в работе метода лежит взаимодействие шестивалентного хрома с железом в сернокислых растворах, проведен обзор имеющихся в литературе сведений о составе и условиях образования железо-хромсодержащих оксигидратов и гидроксосульфатов.

Во второй главе описаны применяемые химические и физико-химические методы исследования, среди которых титрование, оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, рентгено-фазовый и энергодисперсионный рентгеновский анализ, электронная микроскопия, термогравиметрия и дифференциально-термический анализ. Описаны методы пробоподготовки и приготовления модельных растворов, даны погрешности методов.

В третьей главе описаны результаты кинетических исследований в реакционной системе "хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка" в зависимости от концентрации исходных компонентов и примесей, а также температуры процесса. Представлен и проанализирован большой массив кинетических кривых изменения концентрации шести- и трехвалентного хрома в изучаемой системе в зависимости от ее исходных параметров. Выявлен колебательный характер процесса, проведен анализ влияния на него исходных параметров системы. Определены частный порядок процесса по хрому, эффективные (кажущиеся) константы скорости процесса, эффективной энергии активации.

В четвертой главе изучен процесс фазообразования в системе "хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка". Определены структура, морфология, элементный и фазовый состав осадков в зависимости от исходных концентраций компонентов в системе и температуры. Показана эволюция структуры осадков.

Пятая глава диссертации носит прикладной характер и описывает эффективность извлечения хрома из растворов в зависимости от условий проведения процесса. В главе показывается, что предложенным методом концентрация хрома в растворах может быть снижена до норм ПДК за одну стадию при проведении процесса в течение 1-3 суток. Особенно ценно, что в главе описана технологическая схема процесса утилизации, внедренная на предприятии ООО "НПП Электрохимия"

(г. Екатеринбург), что говорит о принципиальной жизнеспособности, эффективности и ценности предложенного метода утилизации хромсодержащих стоков.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы работы.

Список литературы содержит достаточное для кандидатской диссертации количество ссылок. В нём представлена библиографическая информация о научных публикациях, которые использовались при проведении диссертационного исследования. В работе приведено и проанализировано большое число современных отечественных и зарубежных литературных источников по проблеме хромсодержащих отходов.

Анализ результатов исследования и опубликованных работ диссертанта позволяет сделать вывод, что цель диссертационной работы была достигнута: разработан новый метод одностадийной утилизации хромсодержащих стоков стальной стружкой с получением компактных малообводненных железо-хромовых осадков, комплексно изучена кинетика процесса утилизации и фазообразование в системе, а также структура и морфология образующихся осадков.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Определены условия в реакционной смеси " CrO_3 - H_2SO_4 - стальная стружка", обеспечивающие снижение концентрации Cr(VI) в ней с одновременным образованием малообводненных железо-хромовых осадков.
2. Впервые в процессе утилизации Cr(VI) стальной стружкой в сернокислой среде выявлены периодические концентрационные колебания содержания Cr(VI) и Cr(III) .
3. Установлены кинетические зависимости содержания Cr(VI) в растворе от условий проведения процесса, определены частные кинетические порядки процесса восстановления Cr(VI) , эффективные константы скорости реакции, эффективная энергия активации процесса, влияние на кинетику процесса примесей в системе.
4. Установлены элементный и фазовый состав, морфология и структурная эволюция железо-хромсодержащих осадков в зависимости от условий их образования в системе "хромовый ангидрид - серная кислота - стальная стружка".
5. Предложена практически значимая диаграмма образования компактных железо-хромовых осадков в изучаемой системе, необходимая для выбора параметров утилизации и прогнозирования структуры получаемых осадков.
6. Предложен теоретический механизм возникновения периодических концентрационных колебаний хрома и процесса фазообразования в изучаемой системе.

7. Показано влияние условий проведения процесса восстановления Cr(VI) стальной стружкой на степень извлечения хрома из водных растворов. Предложена и апробирована на действующих гальванических производствах одностадийная технологическая схема утилизации хромсодержащих стоков с получением компактных малообводненных осадков.

Практическая значимость работы состоит в разработке, апробировании и внедрении на предприятиях ООО "НПП Электрохимия" и ОАО "Златоустовский Часовой Завод" технологической схемы одностадийного процесса утилизации хромсодержащих стоков с применением доступного реагента-осадителя - стальной стружки, позволяющей снизить остаточное содержание хрома в водном растворе более чем в 25000 раз с образованием компактного кристаллического малообводненного железо-хромсодержащего осадка, представляющего интерес для феррохромового и лакокрасочного производства.

Достоверность результатов, представленных в диссертационном исследовании, не вызывает сомнений и обеспечивается использованием апробированных взаимодополняющих методов анализа и современного сертифицированного оборудования. В работе показана воспроизводимость результатов. Анализ экспериментальных данных проведён с соблюдением критериев достоверности физических измерений. Выводы и научные положения исследования обоснованы и непротиворечивы.

Результаты достаточно полно отражены в публикациях автора в журналах, рекомендованных ВАК РФ (8 статей), научных сборниках (2 статьи). Они прошли апробацию на международных и российских конференциях (6 тезисов докладов) и внедрены на двух действующих гальванических производствах, о чем имеются подтверждающие документы.

Личный вклад автора состоял в самостоятельном формировании и предложении темы исследования, постановке цели и задач, анализе литературных источников, планировании и проведении экспериментов, обработке и систематизации полученного экспериментального материала, внедрении результатов на действующие гальванические производства с анализом эффективности. Обсуждение и подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Диссертация Фазлутдинова К.К. написана доступным научным языком, структурирована и качественно оформлена.

Автореферат диссертации Фазлутдинова К.К. в полной мере отражает содержание работы.

Вопросы и замечания по работе:

1. Из описания методики эксперимента неясно, было ли перемешивание раствора и железной стружки мешалкой во время кинетических экспериментов. Если перемешивания не было, то причиной наблюдаемого периодического замедления процесса (колебаний) может быть влияние возможных побочных эффектов (например, механического осаждения образующегося осадка на поверхности стружки, что изменяло её действующую поверхность). В связи с этим возникает вопрос: если процесс проводить при перемешивании раствора и железной стружки, то будут ли тогда наблюдаться концентрационные колебания?
2. Какова минимальная концентрация шестивалентного хрома, достигнутая при использовании предлагаемого метода обработки хромсодержащих растворов? С каким значением ПДК она сопоставима?
3. Был ли выполнен физико-химический анализ соединений, образующихся на поверхности железной стружки?
4. Почему в диссертации не приведено уравнение реакции, для которого были рассчитаны константы?
5. В тексте диссертации встречаются опечатки и не совсем корректные выражения.

Заключение. Представленные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы, выполненной на высоком исследовательском уровне. Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая в полной мере отвечает паспорту заявленной специальности 02.00.04 – "Физическая химия". Работа содержит оригинальные результаты, которые вносят важный вклад в физическую химию кинетики процессов на межфазных границах, выявлению механизмов зарождения и образования новой фазы в гетерогенных системах. Диссертационная работа «Физико-химические особенности утилизации растворов Cr(VI) с использованием стальной стружки: кинетика восстановления, фазообразование, структура и морфология осадков» по актуальности, научной новизне и практической значимости отвечает критериям Положения о присуждении учёных степеней (п. 9 - п. 14), утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013г. (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335), а её автор Фазлутдинов Константин

Камилевич. заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Диссертационная работа Фазлутдинова К.К. была представлена и обсуждена на открытом лабораторном семинаре лаборатории Неорганического синтеза ФГБУН Института химии твёрдого тела УрО РАН (протокол №1 от 23.11.2017 г.)

Заведующий лабораторией Неорганического синтеза
ФГБУН Институт химии твердого тела
Уральского отделения Российской академии наук,
Доктор химических наук (по специальности
02.00.04 – Физическая химия)

Линников Олег Дмитриевич

Почтовый адрес: 620990 г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
Телефон (343) 362-35-19
E-mail: linnikov@mail.ru

Подпись заверяю:
учёный секретарь ИХТТ УрО РАН,
доктор химических наук



Денисова Т.А.