

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. директора ИОНХ РАН

д.х.н. К. Ю. Жижин

«29» февраль 2016 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Гайдуковой Анастасии Михайловны «Извлечение металлов переменной валентности из водных растворов с использованием электрохимических и физических методов», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Общая характеристика работы. Диссертационная работа выполнена на кафедре технологии электрохимических процессов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». Работа состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, технологической части, выводов и списка использованной литературы из 131 источника. Диссертационная работа изложена на 155 страницах машинописного текста, содержит 24 таблицы, 51 рисунок, приложение и по формальным признакам соответствует требованиям ВАК РФ по оформлению кандидатских диссертаций.

Актуальность темы определяется, прежде всего, необходимостью очистки водных объектов. В связи с ростом антропогенной нагрузки на природную среду проблема загрязнения водных ресурсов весьма актуальна.

В настоящее время в России практически все источники

промышленных предприятий, вследствие внесения удобрений в почву и многих других факторов. Значительный ущерб водным объектам наносит промышленное производство. Среди производственных процессов следует выделить гальваническое производство, сточные воды которого содержат большое количество ионов тяжелых металлов, относящихся к одной из наиболее опасных групп веществ, загрязняющих биосферу. Для очистки сточных вод применяют химические, физические, физико-химические методы, в том числе обратный осмос, электрокоагуляция, флотация и др. Однако, большинство из них являются дорогостоящими и требующими дефицитных реагентов. К сожалению, экономическое положение многих предприятий не позволяет осуществить замену устаревших технологий очистки на более эффективные.

В этой связи разработка безреагентных методов очистки более простых в использовании и не требующих дефицитных реагентов является весьма актуальной задачей.

Сточные воды большинства отраслей промышленности в своем составе могут содержать достаточное количество ценных химических элементов, например, редкоземельных металлов. В связи с этим существует необходимость в разработке таких технологий, которые позволяют извлекать из водных растворов ценные элементы.

Из сказанного выше следует, что тема диссертационной работы, безусловно, является актуальной.

Цель работы заключается в извлечении ионов металлов переменной валентности из водных растворов с использованием безреагентных электрохимических и физических методов для решения технологических задач водоподготовки, водоочистки и извлечения ценных элементов. Такая формулировка цели находится в полном соответствии с выбранным и обоснованным выше актуальным направлением исследований.

Научная новизна прежде всего заключается в том, что автором впервые разработан и апробирован окислительно-восстановительный модуль на

основе твердофазного Red/Ox процесса $\text{Ru}^{4+} + e^- \leftrightarrow \text{Ru}^{3+}$ с электрохимической регенерацией окислителя (Ru^{4+}) для окисления металлов переменной валентности в водных растворах. Определены условия, при которых окисление ионов металлов Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ce^{3+} протекает достаточно эффективно.

Впервые исследован и предложен к реализации процесс электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений Ce^{3+} и Ce^{4+} из водных растворов. Определены оптимальные условия процесса, при которых эффективность извлечения достигает 99% в широком диапазоне концентраций (до 1500 мг/л).

Исследован процесс окисления Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} в водных растворах (рН 5 – 7) с использованием кавитационного модуля. Максимальная степень окисления для системы $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ составляет 94%; $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 68%; $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 65 %.

Определены оптимальные условия совместного окисления и электрофлотационного извлечения окисленной формы металлов переменной валентности (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ce^{3+}) из растворов, содержащих 1 г/л Na_2SO_4 , NaCl . Отмечено, что максимальная эффективность процесса наблюдается для систем $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ (98%), $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (90%), $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ (88%).

Практическая значимость работы заключается в том, что разработаны технологические решения совместного использования электрохимического модуля и электрофлотации для окисления и извлечения ионов металлов переменной валентности (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ce^{3+}) из водных растворов, обеспечивающие высокую эффективность процесса. Проведены опытно-промышленные испытания разработанных решений. Так, специалистами ЗАО «ЭКОИНЖКОМ» с участием А.М.Гайдуковой успешно проведены промышленные испытания установки, разработанной по данным диссертационной работы для очистки воды артезианских скважин от микропримесей ионов железа (II) и кобальта (II) с целью последующего использования воды для питьевых нужд. На этом предприятии были

проведены также промышленные испытания установки для осуществления процессов очистки сточных вод от ионов металлов переменной валентности (железо (II) и кобальт (II)), состоящей из электрохимического окислительно-восстановительного модуля для окисления ионов металлов с последующим образованием дисперсной фазы и модуля электрофлотационной очистки для доокисления ионов и извлечения дисперсной фазы. При разработке технологического процесса очистки воды были использованы результаты диссертационной работы А.М.Гайдуковой. Испытания подтвердили технологическую возможность и экономическую целесообразность применения разработанной технологии очистки. В организации АО «ЕВРОЭКОПЛАСТ» результаты диссертационной работы А.М.Гайдуковой нашли подтверждение при испытании установки очистки сточных вод от ионов металлов переменной валентности (железо, кобальт), состоящей из электрохимического окислительно-восстановительного модуля и модуля электрофлотационной очистки воды.

Таким образом, А.М.Гайдукова получила новые научные результаты, экспериментально отыскала наиболее эффективные значения параметров процессов очистки воды и в промышленных испытаниях доказала целесообразность и экономическую эффективность использования своих результатов в промышленности. В совокупности, именно этот цикл и дает оппоненту право рассматривать данную диссертационную работу как законченное научное исследование.

Степень обоснованности и достоверности научных результатов обеспечивается последовательным изучением каждого из исследуемых методов очистки водных растворов от ионов металлов переменной валентности, совокупностью многочисленных экспериментальных работ и опытно-промышленных испытаний. Аналитические работы проводили с использованием современных методов и приборов, таких как лазерный анализатор размера частиц AnalysetteNanoTec/MikroTec/ХТ, лазерный анализатор заряда частиц MalvernZetasizerNano, атомно-абсорбционный

спектрометр КВАНТ-АФА, масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой THERMOFISHER SCIENTIFIC XSERIES 2.

Работа прошла апробацию на международных и всероссийских конференциях. Основные результаты работы докладывались на X Всероссийской конференции по проблемам новых технологий, Миасс, 2013; XXVII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2013», Москва, 2013; Международной научно-практической конференции, Тамбов, 2013; XXVIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2014», Москва, 2014; VIII Международном водно-химическом форуме, Москва, 2015; VII Международной конференции Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, Москва, 2015.

По результатам диссертационной работы опубликовано 12 печатных работ, в том числе 6 статей в изданиях, рекомендуемых ВАК. Научные публикации достаточно полно отражают основное содержание диссертации. Выводы по результатам работы обоснованы и соответствуют цели исследований и положениям, выносимым на защиту. Диссертационная работа хорошо структурирована и иллюстрирована.

Замечания, которые возникли при анализе диссертации и автореферата:

- для выяснения механизма и особенностей эксплуатации электрохимического модуля следовало бы исследовать состав поверхностного слоя электрода, коррозионные свойства после длительных испытаний;
- в работе было отмечено, что проводились опытно-промышленные испытания разработанных технологических решений, однако экспериментальные результаты в работе не представлены;
- в работе представлены хорошие результаты по электрофлотационному извлечению гидроксидов церия (III, IV) в

присутствии 1 г/л Na_2SO_4 , однако известно, что реальные сточные воды содержат достаточно сложный солевой состав и концентрация электролита варьируется до 100 г/л; этот процесс не исследован в широко применимых на практике электролитах на основе NaNO_3 , Na_2CO_3 ;

- нет сравнения электрофлотационной технологии извлечения малорастворимых соединений церия с методом ионной флотации; в чем преимущества электрофлотации по сравнению с ионной флотацией?
- не указана себестоимость очистки воды от ионов металлов исследуемыми методами и сравнение с используемыми на практике (реагентный метод, флотация, мембранная очистка).

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы А.М.Гайдуковой, представляющую собой законченное научное исследование, характеризующееся научной новизной и имеющее практическую ценность.

Заключение.

Диссертационная работа А.М.Гайдуковой содержит решения важных технологических задач, таких как водоочистка, водоподготовка и извлечение ценных элементов из водных растворов. В диссертации выполнен большой объем экспериментальных исследований.

Полученные автором выводы обоснованы и подтверждены экспериментальными данными. Диссертационная работа написана аккуратно и квалифицировано. Автореферат работы отражает ее основное содержание, научную новизну, практическую значимость, выводы и другие ключевые моменты.

Диссертационная работа Гайдуковой Анастасии Михайловны «Извлечение металлов переменной валентности из водных растворов с использованием электрохимических и физических методов» соответствует паспорту специальности 05.17.03 – Технология электрохимических

процессов и защита от коррозии в части: пункта 9 «Экологические вопросы коррозии, противокоррозионных и электрохимических технологий. Очистка, регенерация, обезвреживание и утилизация отходов электрохимических производств и использование отходов в противокоррозионной технике».

Полученные в диссертационной работе А.М.Гайдуковой данные могут быть использованы в практической работе предприятий в области водоочистки, водоподготовки, а также в области извлечения ценных элементов из водных растворов, в частности, в ЗАО "ЭКОИНЖКОМ", АО "Евроэкопласт", АО "Северный пресс", АО "МосводоканалНИИпроект", в Научно-исследовательском институте коммунального водоснабжения и очистки воды.

Считаю, что представленная диссертационная работа «Извлечение металлов переменной валентности из водных растворов с использованием электрохимических и физических методов» соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, – Гайдукова Анастасия Михайловна, – заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Главный научный сотрудник лаборатории
теоретических основ химической технологии,
Заслуженный деятель науки и техники РФ,
доктор технических наук, профессор

Н.Н.Кулов

Подпись Кулова Н.Н. заверяю:
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. канцелярией ИОНХ РАН



Данный отзыв заслушан и обсужден на заседании секции «Теоретические основы химической технологии и разработка эффективных химико-технологических процессов» Ученого совета ИОНХ РАН 17 февраля 2016 года, протокол №69.

Ученый секретарь секции Ученого совета

кандидат химических наук

Ю.А.Заходьева

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Почтовый адрес: Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Телефон: 8(495) 952-07-87

Эл.почта: info@igic.ras.ru

Официальный сайт: www.igic.ras.ru

Подпись руки тов. 
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. канцелярией ИОНХ РАН