

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертационную работу Гайдуковой Анастасии Михайловны
**«ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ»**,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Диссертационная работа Гайдуковой А.М. посвящена проблеме, не вызывающей сегодня сомнений в ее **актуальности** – проблеме разработки новых высокоэффективных безреагентных технологий очистки воды от ионов тяжелых металлов. Именно такой подход отражает современные тенденции развития перспективных экологических технологий и технических средств – безреагентность и высокая эффективность по отношению к наиболее опасным техногенным загрязнителям окружающей Среды.

Автор конкретизирует **цель** своей **работы** – извлечение ионов металлов переменной валентности (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ce^{3+}) из водных растворов с использованием электрохимических и физических методов для решения трех **актуальных** технологических задач: водоподготовки, очистки сточных вод и извлечения из водных растворов ценных элементов.

При решении задач, направленных на достижение поставленной цели, Гайдуковой А.М. были получены результаты, имеющие существенную **научную новизну**:

1. Впервые разработан и детально исследован модуль для окисления металлов переменной валентности в водных растворах на основе твердофазного окислительно-восстановительного процесса $\text{Ru}^{4+} + e^- \leftrightarrow \text{Ru}^{3+}$ с электрохимической регенерацией окислителя. Определены оптимальные условия, при которых окисление ионов металлов переменной валентности протекает наиболее полно в растворах Na_2SO_4 и NaCl .

2. Определены оптимальные условия совместного окисления и электрофлотационного извлечения окисленной формы металлов переменной валентности (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ce^{3+}) из растворов, содержащих Na_2SO_4 и NaCl . Достигнуты степени извлечения металлов для систем $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ (98%), $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (90%), $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ (88%).

3. Впервые исследован и предложен к реализации процесс электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений Ce^{3+} и Ce^{4+} из водных растворов, при котором эффективность извлечения достигает 99% в широком диапазоне концентраций (до 1,5 г/л).

Практическая значимость работы заключается в разработке технологических решений совместного использования окислительно-восстановительного модуля и электрофлотации для окисления и извлечения ионов металлов переменной валентности из водных растворов с высокой эффективностью. Существенно, что разработанные решения уже прошли опытно-промышленные испытания.

Достоверность и надежность полученных экспериментальных данных и сделанных выводов определяется использованием хорошо апробированных методик измерений с применением современного высокотехнологичного оборудования - лазерный анализатор размера частиц AnalysetteNanoTec/MikroTec/XT, лазерный анализатор заряда частиц Malvern Zetasizer Nano, атомно-абсорбционный спектрометр КВАНТ-АФА, масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой THERMOFISHER SCIENTIFIC XSERIES 2 - и не вызывает сомнений.

Общая характеристика работы. Диссертационная работа Гайдуковой А.М. изложена на 155 страницах, содержит 51 рисунок, 24 таблицы. Список литературы включает 131 наименование. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, технологической части, выводов, списка цитированной литературы и приложения. Диссертационная работа хорошо структурирована и оформлена в соответствии с требованиями, установленными Министерством образования и науки РФ. Основное содержание работы целесообразно рассмотреть по главам.

Во введении автор отмечает актуальность, научную новизну, практическую значимость работы, цель работы и задачи исследования.

Литературный обзор содержит сведения о современных методах очистки, основанных на безреагентных технологиях. Проведен сравнительный анализ методов и обоснован выбор электрофлотационного метода, кавитационного и метода электрохимического окисления на нерастворимых оксидных электродах ОРТА в окислительно-восстановительном модуле для окисления ионов металлов переменной валентности. Отмечена перспективность и эффективность выбранных методов.

Собранный и проанализированный в литературном обзоре материал позволил обоснованно выбрать направления для исследования.

В методологической части работы содержится описание основных методик проведения экспериментов. Приведены принципиальные схемы лабораторного электрофлотационного аппарата, установка кавитационной обработки водных растворов, а также электрохимический окислительно-восстановительный модуль с оксидными рутениево-титановыми электродами. Определение остаточной концентрации ионов металлов, измерения электрокинетического потенциала и размера частиц проводилось с использованием современного оборудования. В частности, определение концентрации металлов в растворах осуществлялось на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-АФА и масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой THERMOFISHER SCIENTIFIC XSERIES 2. Определение дзета-потенциала частиц проводилось на лазерном анализаторе характеристик частиц субмикронного и нано-диапазона «Malvern Zetasizer Nano». Размер частиц измерялся на лазерном анализаторе частиц «Analysette NanoTec/MikroTec/XT».

В экспериментальной части представлены полученные автором данные по окислению ионов металлов переменной валентности выбранными методами: электрофлотация, кавитация и электрохимическое окисление в окислительно-восстановительном модуле. Также в работе представлены

данные по электрофлотационному извлечению малорастворимых соединений церия из водных растворов.

Определены условия процесса, а также диапазон извлекаемых концентраций по ионам железа в процессе электрофлотационной обработки раствора без предварительной корректировки pH: pH 5-7, объемная плотность тока 0,4 А/л, продолжительность обработки 30 мин, $c_0(\text{Fe}^{2+})=5-10$ мг/л, $\alpha \sim 70\%$ из водных растворов 1 г/л Na_2SO_4 . Исследовано влияние NaCl на процесс окисления ионов металлов. Отмечено, что в присутствии NaCl эффективность процесса выше - для системы $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - $c_0(\text{Fe}^{2+})=5-100$ мг/л, $\alpha \sim 80 - 90\%$; для системы $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ - $c_0(\text{Co}^{2+})=5 - 20$ мг/л, $\alpha \sim 85\%$.

Представляет интерес процесс окисления ионов металлов в электрохимическом модуле. Важно подчеркнуть, что автором работы предложен механизм окисления ионов металлов переменной валентности на основе твердофазного Red/Ox процесса $\text{Ru}^{4+} + e^- \leftrightarrow \text{Ru}^{3+}$ с электрохимической регенерацией окислителя (Ru^{4+}). Отмечено, что процесс окисления ионов металлов возможен при контакте поверхности электрода с раствором, содержащим ионы металла в низшей валентности. Однако после проведения процесса окисления необходима регенерация поверхности электрода модуля, т.е. возвращение рутения в исходное валентное состояние. Автором работы были определены условия предварительной обработки электрода. Установлено, что весь рутений, находящийся на электроде площадью 2,2 дм² переходит в исходное валентное состояние (Ru^{4+}) после 10 минут пропускания тока 0,3 А. В данном режиме работы модуля наиболее эффективно окисляются ионы железа $\alpha(\text{Fe}^{3+}) = 76\%$.

Был изучен режим работы модуля с наложением поляризации на электроды в процессе окисления ионов металлов. Определена оптимальная величина плотности тока достаточная для окисления металлов группы железа $i = 0,3$ А/л (0,14 А/дм²) и намного меньшая критического значения равного 1 А/дм², при котором происходит разрушение оксидного электрода. Отмечено, что эффективность процесс окисления для данного режима работы выше.

Исследовано влияние хлорида натрия на процесс окисления ионов металлов в режиме с наложением внешней поляризации на электрод. Установлено, что эффективность процесса окисления ионов железа и кобальта в присутствии в растворе 1г/л NaCl заметно возрастает ($\alpha > 95 \%$).

Автор проводит экспериментальные исследования по окислению ионов металлов в процессе кавитационной обработки без дополнительного введения и с введением кислорода воздуха. В результате определены условия наиболее полного окисления ионов металлов - давление жидкости на входе в волновое кавитационное устройство $P = 13,6$ атм, время обработки $\tau = 5$ мин, обработка - без введения кислорода. При этом максимальное значение степени извлечения образованных малорастворимых соединений составляет: для системы Fe^{2+}/Fe^{3+} - $c_0(Fe^{2+}) = 5 - 50$ мг/л, $\alpha = 94 - 75 \%$; для системы Co^{2+}/Co^{3+} - $c_0(Co^{2+}) = 5 - 50$ мг/л, $\alpha = 68 - 20 \%$; для системы Ni^{2+}/Ni^{3+} - $c_0(Ni^{2+}) = 5 - 50$ мг/л, $\alpha = 65 - 10 \%$.

Важно отметить, что впервые исследован и предложен к реализации процесс электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений Ce^{3+}/Ce^{4+} из водных растворов. Определены оптимальные условия: для электрофлотационного извлечения с эффективностью не менее $\alpha = 98\%$; соединений церия при исходных концентрациях $c_{исх} (Ce^{3+}, Ce^{4+}) \leq 200$ мг/л $i = 0,4$ А/л, $\tau = 10$ мин, $pH = 8(Ce^{3+})$ и $pH = 6,5(Ce^{4+})$. Исследовано влияние добавок (флокулянты, ПАВ) различной природы. Определено, что введение катионного флокулянта приводит к ускорению процесса в 5 раз ($\tau \sim 2$ минут), увеличению степени извлечения соединений церия (III, IV) до 99,9% и расширяет диапазон извлекаемых концентраций для соединений Ce^{3+} до 1500 мг/л, для соединений церия Ce^{4+} - до 1000 мг/л.

В технологической части диссертационной работы на основании полученных экспериментальных данных предложены принципиальные схемы для процессов водоподготовки, водоочистки и извлечения ценных элементов, основанные на безреагентных методах и их сочетаниях.

Диссертационная работа А.М. Гайдуковой оформлена качественно, ее построение логично и вытекает из поставленной цели. Автореферат диссертации правильно отражает основные результаты и выводы,

полученные в работе. Имеющиеся публикации (12 печатных работ, из которых 6 – из списка ВАК), заявка на патент РФ, а также участие в международных и всероссийских конференциях указывают на **достаточную апробацию** материалов диссертационной работы.

Тем не менее, по работе имеются **замечания**:

1. В диссертационной работе не приведен расчет удельных энергозатрат по каждому из исследованных технологических методов, что затрудняет оценку их технико-экономической эффективности.

2. Не проведено сравнение (и не указаны преимущества) предложенных новых технологических схем очистки воды от тяжелых металлов с существующими методами и схемами.

3. В технологической схеме для осуществления процесса водоподготовки не указаны элементы корректировки рН, ввода хлорида натрия и флокулянтов в раствор.

4. При исследовании кавитационного процесса автором не рассмотрено влияние параметров конструкции установки и рН раствора на окисление ионов металлов.

Высказанные замечания, однако, не влияют на общую положительную оценку работы. По актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности результатов и сделанных выводов, рассматриваемая работа Гайдуковой Анастасии Михайловны отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842), предъявленным к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук. Диссертация А.М. Гайдуковой представляет собой завершующую научно-квалификационную работу.

Диссертационная работа Гайдуковой Анастасии Михайловны 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».

Автор диссертации – Гайдукова Анастасия Михайловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Официальный оппонент

к.т.н., доцент кафедры

«Плазменные энергетические установки» (Э-8), заведующий отделом ЭМ-4.3

Московского государственного технического университета имени Н.Э. Баумана,

Лауреат премии Совета Министров СССР и премии Правительства РФ

А. С. Камруков

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана» (МГТУ им. Н.Э. Баумана)

105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1

Тел.: 8(499) 263-63-91

E-mail: bauman@bmstu.ru, kamrukov@mail.ru

Подпись Камрукова А.С. заверяю

03.03.2016



ЗАМ. НАЧАЛЬНИКА
УПРАВЛЕНИЯ КАДРОМ
ЗАРОВА О.В.
Т. 8-499-263-60-48