

ОТЗЫВ

официального оппонента, д.т.н., профессора А.В. Невского

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. состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, технологической части, выводов, списка литературы из 131 наименования и приложения. Работа изложена на 155 листах машинописного текста, содержит 51 рисунок, 24 таблицы. Диссертационная работа хорошо структурирована, оформление соответствует предъявляемым требованиям.

В результате изучения диссертации, автореферата и работ соискателя, опубликованных в печати по теме исследования, мною установлено следующее.

В настоящее время особенно высока степень отрицательного воздействия на окружающую среду соединений тяжелых металлов, поступающих в биосферу, в частности, со сточными водами предприятий различных отраслей промышленности. Наиболее нежелательные последствия от контакта живых организмов с тяжелыми металлами обусловлены канцерогенным и мутагенным действием последних. В связи с этим проведенное автором исследование, посвященное извлечению соединений металлов переменной валентности (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ce^{3+}) из водных растворов с использованием электрохимических и физических методов для решения технологических задач водоподготовки, очистки сточных вод, извлечения из водных сред металлов, как ценных вторичных материальных ресурсов, является весьма **актуальным**.

Во **введении** кратко рассмотрены актуальность и цель выполняемой диссертационной работы, а также основные направления исследований.

В литературном обзоре (**глава 1**) представлен анализ отечественной и зарубежной литературы по применению современных методов очистки сточных вод, проведен обзор безреагентных методов очистки. Автор проводит сравнительный анализ методов обработки водных сред и обосновывает эффективность применения электрофлотационного метода, метода электрохимического окисления на нерастворимых оксидных электродах в окислительно-восстановительном модуле и кавитационного метода для окисления ионов металлов переменной валентности. Исследователем отмечена высокая эффективность выбранных методов для очистки воды от металлов переменной валентности, определены направления работы по повышению степени извлечения данных токсикантов из водных растворов с использованием выбранных методов и их сочетаний.

Во **второй** главе диссертации содержится описание методик проведения эксперимента. Следует отметить, что автор использовал современные аналитические методы определения массовой концентраций ионов металлов в водных растворах и поверхностных характеристик дисперсной фазы малорастворимых соединений исследуемых металлов, поэтому **достоверность** представленных результатов не вызывает сомнений.

Для проведения исследований были использованы электрофлотационная установка, кавитационная установка, а также окислительно-восстановительный модуль с оксидными рутениево-титановыми электродами оригинальной конструкции.

В **третьей** главе диссертации представлены результаты экспериментальных исследований по окислению ионов металлов переменной валентности в процессе электрофлотационной обработки, кавитационной обработки и обработки в окислительно-восстановительном модуле, содержащем оксидные рутениево-титановые электроды.

Определены условия процесса электрофлотационного окисления и извлечения образованных малорастворимых соединений металла в окисленной форме (оксид, гидроксид металла (III)) без предварительной корректировки pH раствора: плотность тока $i = 0,4$ А/л; продолжительность процесса $\tau = 30$ мин, pH 5 – 7 из водных растворов 1 г/л Na_2SO_4 : для системы $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - $c_0(\text{Fe}^{2+})$ 5 - 10 мг/л, α

73 – 71 %; из водных растворов 1 г/л NaCl: для системы $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - $c_0(\text{Fe}^{2+})$ 5 - 100 мг/л, α 90 - 78%; для системы $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ - $c_0(\text{Co}^{2+})$ 5 - 20 мг/л, α 88 - 83%.

Важно отметить, 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+}) и разработан окислительно-восстановительный модуль. Установлено, что окисление ионов металлов в окислительно-восстановительном модуле возможно без наложения поляризации на электроды. Для данного режима работы необходима регенерация поверхности электрода, т.е. возвращение рутения в исходное валентное состояние. Отмечено, что в режиме без наложения внешней поляризации на электроды наиболее эффективно окисляются ионы железа. Также был исследован и предложен режим работы модуля с наложением поляризации на электроды в процессе окисления ионов металлов переменной валентности. Определена оптимальная величина плотности тока, достаточная для окисления металлов группы железа $i = 0,3 \text{ А/л}$ ($0,14 \text{ А/дм}^2$). Необходимо отметить, что выбранное значение плотности тока значительно ниже критического значения (1 А/дм^2), при котором происходит разрушение оксидного электрода.

Установлено оптимальное время протекания процесса окисления металлов группы железа (10 мин) для двух режимов работы электрохимического модуля. Отмечено, что в условиях наложения внешней поляризации на электроды эффективность процесса существенно выше.

Показано, что введение в раствор 1г/л NaCl позволяет интенсифицировать процесс окисления ионов железа и кобальта с начальной концентрацией до 20 мг/л, а также повысить степень извлечения (более 95 %) малорастворимых соединений этих металлов, находящихся в окисленной форме.

Представлены экспериментальные данные по окислению ионов металлов в электрохимическом модуле в проточном режиме.

Определено, что процесс окисления металлов в окислительно-восстановительном модуле протекает наиболее полно в режиме с наложением поляризации на электроды в растворе NaCl.

Исследован процесс окисления ионов металлов в водных растворах с использованием кавитационного модуля. Значения степени извлечения металлов в

данном случае лежат в пределах 10 - 75 %.

В диссертационной работе впервые исследован и предложен к реализации процесс электрофлотационного извлечения и разделения малорастворимых соединений Ce^{3+}/Ce^{4+} из водных растворов электролитов (Na_2SO_4), определены оптимальные условия процесса. Установлено, что введение флокулянта катионного типа приводит к ускорению процесса и росту степени извлечения соединений церия (III, IV) до 99,9%.

В **четвертой** главе диссертации на основании проведённых автором исследований предложены принципиальные технологические схемы реализации процессов водоподготовки, водоочистки и извлечения ценных соединений металлов из водных растворов.

Отмечено, что для осуществления процесса водоподготовки с содержанием в воде ионов металлов до 10 мг/л достаточно использовать разработанный электрохимический модуль с последующим фильтрованием обработанного раствора. Для очистки сточных вод с содержанием ионов металлов до 100 мг/л предлагается использовать сочетание разработанного электрохимического модуля и электрофлотатора с целью более глубокого окисления и извлечения малорастворимых частиц в виде флотошлама. Для извлечения из водных растворов ценных элементов необходимо использовать электрофлотационный модуль с предварительной корректировкой pH среды.

Анализ результатов работы в целом позволяет сделать вывод о том, что несомненными элементами **научной новизны** исследования являются следующие положения:

- установлены физико-химические закономерности твердофазного Red/Ox процесса $Ru^{4+} + e^- \leftrightarrow Ru^{3+}$ с электрохимической регенерацией окислителя (Ru^{4+}) для окисления металлов переменной валентности в водных растворах, определены оптимальные условия проведения процесса;

- установлены физико-химические закономерности и определены технологические параметры интенсификации процесса окисления Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} в водных растворах с использованием кавитационного модуля;

- установлены физико-химические закономерности и 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 , NaCl ;

- установлены физико-химические закономерности и предложен к реализации процесс электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений Ce^{3+} и Ce^{4+} из водных растворов.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и практических рекомендаций диссертации.

Все научные положения, выводы и рекомендации диссертации А.М. Гайдуковой обоснованы, аргументированы и имеют значительную степень достоверности. Выводы и практические рекомендации являются логичным следствием проведенных экспериментальных исследований и имеют лаконичную формулировку. Основные защищаемые положения имеют научную и практическую ценность.

Практическая ценность работы обусловлена разработанными автором технологическими решениями по совместному использованию электрохимического модуля и электрофлотационной установки с целью окисления и извлечения ионов металлов переменной валентности из водных растворов, обеспечивающими высокую эффективность процесса, а также проведенными опытно-промышленными испытаниями предлагаемых решений.

Сведения о полноте публикаций.

Материалы по теме диссертации опубликованы автором в 12-ти печатных работах, в том числе в 6-ти статьях в журналах, рекомендованных ВАК, из них две статьи опубликованы в журнале, индексируемом в базе данных Scopus.

Во всех работах, в том числе выполненных в соавторстве, личный вклад автора является определяющим. Публикации в полной мере характеризуют все задачи, решенные автором в ходе диссертационного исследования.

По работе имеются замечания и вопросы:

1. По какой причине, проводя в литературном обзоре анализ существующих в настоящее время безреагентных методов извлечения металлов из водных сред,

автор не рассматривает такие высокоэффективные способы как ионный обмен, обратный осмос, адсорбцию?

2. Чем оправдан термин автора "группа железа", под которой он понимает совокупность железа, кобальта и никеля? Группа - это одна из колонок периодической системы элементов. Очевидно, в данном случае уместен термин "триада".

3. В связи с чем в конструкции электрохимического модуля окисления предусмотрено использование катода с дорогостоящим оксидным рутениево-титановым покрытием? Общепринятым решением в аналогичных случаях является применение стальных или графитовых катодов.

4. О каких конкретно процессах окисления ионов металлов триады железа (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}), кроме самого железа Fe^{2+} , идет речь в разделах 3.1 и 3.2 работы?

5. К сожалению, в работе не получены данные рентгенофазового анализа, которые могли бы дать представление о составе малорастворимых соединений, образующихся в процессе окисления.

6. Как объяснить установленную закономерность роста эффективности обработки воды при уменьшении содержания металлов в растворе (таблицы 3.5, 3.8, 3.9, 3.10)? Тем более, что некоторым диссонансом этому являются результаты, полученные в работе для соединений церия (таблица 3.12), свидетельствующие об обратной зависимости. Следует отметить, что процессы извлечения нежелательных ингредиентов из водной фазы на практике, обычно, более затруднительны при переходе к пониженным концентрациям данных ингредиентов.

7. Не ясно, позволяют ли в итоге предложенные автором технические решения (схемы на рисунках 4.1, 4.2, 4.3) использовать обработанную воду в качестве технологической воды (в случае водоподготовки) или повторно в качестве оборотной воды в основном производстве?

Данные замечания не снижают очевидной ценности работы, выполненной на высоком научном уровне и заслуживающей положительной оценки.

Диссертация написана хорошим языком и сопровождается цитированием современных литературных источников. Приведенные в работе выводы достаточно полны и обоснованы. Основные результаты диссертационной работы А.М.

Гайдуковой опубликованы в рецензируемых научных изданиях и прошли апробацию на представительных международных и всероссийских конференциях. Автореферат и опубликованные работы в достаточной степени отражают основное содержание диссертации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа **Гайдуковой Анастасии Михайловны «ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ»**, представленная к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии, соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» к кандидатским диссертациям, так как она *является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технологические решения по извлечению соединений металлов переменной валентности из водных растворов с использованием электрохимических и физических методов для решения задач водоподготовки, очистки сточных вод, извлечения из водных сред металлов в качестве ценных вторичных материальных ресурсов, что совершенствует производственные электрохимические процессы, снижает техногенную нагрузку на окружающую природную среду и имеет существенное значение для развития страны.*

Диссертационная работа Гайдуковой Анастасии Михайловны соответствует паспорту специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии в части: п. 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:
доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры общей химической
технологии

Невский Александр
Владимирович

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

д.т.н., проф. Невский А.В.

РФ, 153000, г. Иваново, Шереметевский просп., 7

тел: 8 (4932) 32-92-41, 32-73-97

e-mail: rector@isuct.ru, nevsky@isuct.ru

Подпись Невского А.В. заверяю:

02.03.2016

