

ВІДГУК

**офіційного опонента Іванченко Анни Володимирівни
на дисертаційну роботу Шорохова Михайла Миколайовича
«Ресурсозберігаюча технологія утилізації Cr^{6+} вмісних
стічних вод», подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії за
спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія
(галузь знань 16 Хімічна та біоінженерія)**

Актуальність теми дисертаційної роботи.

В даний час однією з основних задач в області хімічної технології та інженерії є утилізація відходів із забезпеченням охорони навколишнього середовища, що базується на розробці нових раціональних технологій очищення промислових стічних вод від іонів токсичних металів. Найбільш гостро стоїть проблема очищення стічних вод від Cr(VI) , з'єднання якого, будучи дуже сильними окислювачами, завдають серйозної екологічної шкоди навколишньому середовищу, при попаданні в живі організми негативно впливають на діяльність життєво важливих органів. Шестивалентний хром є більш токсичним для тварин і людей, в порівнянні з тривалентним, і відноситься до канцерогенів. Найпотужнішими джерелами утворення Cr(VI) -вмісних стічних вод є гальванічні виробництва з безперервним або напівперіодичним циклом промивки виробів після операцій хромування (хроматування, пасивації). Шестивалентний хром використовується і в інших промислових процесах і, в кінцевому рахунку, саме зі стічними водами потрапляє у природні екосистеми.

Саме тому, дисертаційна робота Шорохова М.М. є своєчасною та актуальною для хімічної інженерії, адже у ній розв'язана актуальна науково-технічної задача створення ресурсозберігаючої технології утилізації Cr^{6+} вмісних стічних вод із використанням відходів содового виробництва та одержанням товарних продуктів.

Значимість дисертаційної роботи підтверджується ще й тим, що вона виконувалась у відповідності до тематики науково-дослідних робіт кафедри хімічної інженерії та екології Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля в рамках виконання держбюджетної науково-дослідної роботи «Розробка технології утилізації стічних вод гальванічних виробництв» (№ держ. реєстрації 0118U006979 від 19.11.2018 р.).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації. Наукові положення дисертаційної роботи, що винесені на захист, достатньо обґрунтовані, підтверджені широким спектром експериментальних досліджень. Здобувачем чітко сформульована мета та задачі дослідження, висновки, що відображають головну суть роботи.

Для вирішення поставленої науково-технічної задачі автором використано сучасні теоретичні та експериментальні методи досліджень у хімічній інженерії. Дослідження процесів осадження проведено із використанням рН-метрії, кондуктометрії, фотоколориметрії. Концентрацію розчинів визначено із використанням комплексонометрії і фотоколориметрії. Розміри утворюваних часток визначено за швидкістю осадження в умовах седиментаційно-дифузійної рівноваги. Дослідження фазового складу продуктів осадження проведено із використанням комплексу апаратурних фізико-хімічних методів рентгенофазового аналізу.

Наукова новизна дисертаційної роботи.

Автором вперше:

- встановлено кінетичні закономірності хімічного осадження малорозчинних солей барій(II) хроматів та сульфатів й плюмбум(II) хромату і сульфату з розчинів H_2CrO_4 та H_2SO_4 різної концентрації, у тому числі при їх сумісній присутності, насиченими при $20^\circ C$ водними розчинами $Ba(OH)_2$, $BaCl_2$ та $Pb(CH_3COO)_2$;

- виявлено вплив попереднього підлугування розчинів H_2CrO_4 та H_2SO_4 лужними Ca^{2+} -вмісними реагентами, у тому числі водною витяжкою із шламів содового виробництва, на зменшення залишкової концентрації CrO_4^{2-} та SO_4^{2-} при утворенні малорозчинних $BaCrO_4$ та $BaSO_4$ осадженням розчинами $Ba(OH)_2$;

- одержано залежності рН, електропровідності та залишкової концентрації CrO_4^{2-} в освітлених частинах суспензій від мольного співвідношення $\frac{Ba(OH)_2}{H_2CrO_4}$;

- визначено кінетичні параметри процесу утворення твердої фази при хімічному осадженні $BaCrO_4$ з водних розчинів H_2CrO_4 та $Ba(OH)_2$; встановлено залежність швидкості осадження $BaCrO_4$ від початкової концентрації H_2CrO_4 та ступеня пересичення, що дозволяє розрахувати залишкову концентрацію CrO_4^{2-} в процесі осадження;

- розвинено закономірності середнього розміру частинок твердої фази суспензій на швидкості їх розшарування від мольного співвідношення $\frac{Ba(OH)_2}{H_2CrO_4}$, інтенсивності перемішування та температури, що дозволяє оптимізувати процес фільтрації і отримати осадки заданого гранулометричного складу;

- визначено оптимальні технологічні режими осадження $BaCrO_4$ з рідких низькоконцентрованих Cr(VI)-вмісних відходів, що містять іон SO_4^{2-} , у тому числі з попереднім підлугуванням середовища.

Практичне значення дисертаційної роботи. На основі експериментальних досліджень здобувачем одержано математичні

залежності процесу хімічного сумісного осадження BaCrO_4 та BaSO_4 з розчинів, що можуть бути використані для розрахунку оптимальних умов при виборі режимів осадження в промисловості. Встановлено вплив основних технологічних параметрів на процес хімічного осадження BaCrO_4 та BaSO_4 , які дозволяють в промислових умовах впровадити автоматизоване дозування хімічних реагентів, знизити витрати осаджувача, досягти залишкових концентрацій CrO_3 близьких до значень ГДК для водних об'єктів. Розроблена технологічна схема локальної утилізації Cr(VI) -вмісних низькоконцентрованих розчинів з отриманням товарного продукту та частковим поверненням очищеної води в технологічний цикл.

Шороховим М.М. проведено дослідно-промислові випробування установки для одержання суміші BaCrO_4 та BaSO_4 при локальній реагентній утилізації відпрацьованих Cr(VI) -вмісних розчинів в умовах ТОВ «Севєродонецькі металеві вироби та конструкції» (м. Севєродонецьк), визначено кратність використання води в технологічному циклі, про що свідчать акти випробувань (додаток А та Б дисертації).

Новизна виконаних досліджень підтверджена патентом України № 133168.

Оформлення дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, 5-ти розділів, загальних висновків, додатків та списку використаної літератури. Робота викладена на 166 сторінках й містить 41 рисунок, 17 таблиць, 3 додатка та список літератури.

Перший розділ містить критичний огляд науково-технічної літератури з обраної теми, здобувачем охарактеризовано основні методи утилізації хромвмісних відпрацьованих розчинів, зокрема, реагентний, іонообмінний, сорбційний, мембранний та біологічний. На основі аналізу бібліографічних джерел обрано реагентний метод, заснований на отриманні малорозчинного BaCrO_4 , який може використовуватись як пігмент у керамічній або лакофарбовій промисловостях.

У другому розділі представлено вихідні речовини та матеріали, описано лабораторні установки, методи аналізу вихідних та синтезованих речовин, висвітлено математичну обробку експериментальних даних.

У третьому розділі надано оригінальні результати власних експериментальних досліджень здобувача, а саме термодинамічний аналіз процесу утворення барій(II) хромату у водних розчинах Cr^{6+} , дослідження процесів осадження барій(II) хромату за допомогою барій(II) хлориду та плюмбум(II) хромату, плюмбум(II) оксалату, барій(II) гідроксиду з попереднім підлугуванням середовища. Наведено кінетику осадження BaCrO_4 , впливу поверхнево-активних речовин на швидкість розшарування суспензій.

У четвертому розділі представлено закономірності процесу осадження BaCrO_4 в умовах дозування водного розчину $\text{Ca}(\text{OH})_2$, виявлено вплив факторів, що визначають роботу відстійників та фільтрів, досліджено склад очищеної води і осадів BaCrO_4 та BaSO_4 .

П'ятий розділ присвячений опису технологічної схеми очистки стічних вод від Cr^{6+} та її техніко-економічному обґрунтуванню. Доведено, що впровадження розробленої технології очищення низькоконцентрованих Cr^{6+} -вмісних стічних вод після операцій хромування, за рахунок скорочення витрат свіжої промивної води на існуючу технологію очищення та видалення твердих відходів, а також реалізації осаду, що утворюється як пігменту, прогнозований економічний ефект становить 539,8 тис.грн/рік (за умови використання товарного CaO) або 549,4 тис. грн/рік (за умови використання шламу содового виробництва).

Загальні висновки відображають основну суть роботи.

Повнота викладення здобувачем основних результатів дисертаційної роботи в публікаціях.

За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 6 статей, з яких 2 – у виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз, одержано 1 патент України.

Наукові положення дисертаційної роботи достатньо повно апробовано на 11 міжнародних науково-технічних конференціях, у тому числі 7th International conference Science and society (Hamilton, Canada, 2018); 3th International youth conference «Perspectives of science and education» (New York, 2018); 1th International scientific and practical conference «Topical issues of the development of modern science» (Sofia, Bulgaria, 2019); First International Symposium on Artificial Intelligence, Robotics and Smart Systems (Istanbul, Turkey, 2019).

Оцінка мови та оформлення дисертації. Дисертаційна робота написана державною мовою, технічно грамотно, у відповідності до вимог Міністерства освіти і науки України.

Зауваження до дисертаційної роботи.

1. Згідно із схемою лабораторної установки для реагентного очищення модельних та реальних стічних вод від іонів Cr^{6+} (рис. 2.1) перемішування реагентів здійснюється механічною мішалкою, а на схемі укрупненої лабораторної установки (рис.2.2) – повітрям, як це можна пояснити.

2.У хімічній реакції 3.2, ст. 54 допущено помилку в продуктах взаємодії H_2CrO_4 та $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

3.Ст. 44, у роботі використано застарілі стандарти на сульфатну кислоту, барій гідроксид та плюмбум(II) оцтовокислий.

4.У тексті дисертації зустрічаються стилістичні помилки у реченнях, невдалі словосполучення, зокрема ст.42 «отримання легко утилізованих

осаду», «утилізації низькоконцентрованого відпрацьованих розчинів»; ст.45, ст.99 «колишнього содового заводу»; ст. 45 «тітриметричними»; ст. 61 «вирисовували концентровану оцтову кислоту»; ст.74 «комплекс ізополікислоти»; ст.86 «населення концентрації»; ст.116 «иглопробивна повсть»; с.120 «солеунос»; ст.124 «Cr⁶⁺-вмісткі стоки».

5. У тексті дисертації використано терміни «швидкість перемішування» та «інтенсивність перемішування» об/с, науково доцільно було б перевести у критерій Рейнольдса для розуміння гідродинаміки реактора. Яка в'язкість вихідної суспензії, густина, діаметр мішалки?

6. На рис. 3.7, ст.65 показана кінетична залежність впливу додавання оцтової кислоти та розчину натрій ацетату на залишкову концентрацію Cr⁶⁺ в освітленому розчині. Ступінь очистки стоків при додаванні оцтової кислоти нижчий, ніж у пробі без додавання. Який сенс даного експерименту?

7.У тексті дисертаційного дослідження основна увага приділяється вилученню Cr⁶⁺ зі стічних вод, у дослідженнях використано реальні стоки гальванічних виробництв, проте не наведено їх якість. Які забруднюючі полютанти містяться у даних стоках, окрім Cr⁶⁺? Як впливає обраний здобувачем реагентний метод на вилучення інших компонентів і якість очищених стічних вод?

8.Яким чином визначено загальний солевміст очищеної та промивної води, ст. 114, 115, 130,133?

9.Ст. 124.На базі якої системи автоматизованого управління заплановано впровадження розробленої технології?

Вказані зауваження не стосуються принципів положень дисертації і не зменшують її наукової та практичної цінності.

Рекомендації щодо використання результатів дисертаційного дослідження в практиці.

На мою думку, з дисертаційною роботою Шорохова М.М. слід ознайомити заклади вищої освіти та науково-дослідні установи України, які мають відношення до технологій утилізації рідких відходів і очищення стічних вод та організацій, що займаються охороною навколишнього середовища.

Рекомендувати матеріали дисертації для використання у навчальному процесі при викладанні розділів дисциплін, пов'язаних з водопідготовкою і переробкою відходів у хімічній технології та інженерії, екології.

Загальні висновки до дисертаційної роботи. В цілому, робота виконана на високому рівні, демонструє комплексний науковий підхід до досліджень, математичної обробки та аналізу результатів, здатність автора узагальнювати і у науковому стилі опрацьовувати матеріал. Результати, які одержані в даній дисертації мають наукову, практичну, економічну, соціальну і екологічну значущість.

За змістом представлена дисертація Шорохова Михайла Миколайовича «Ресурсозберігаюча технологія утилізації Cr^{6+} вмісних стічних вод» відповідає вимогам МОН України до кваліфікаційних наукових праць, а саме Наказу МОН України № 40 від 12 січня 2017 року «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації», та вимогам, передбаченим п. 9, 10, 11 «Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. № 167.

Вважаю, що здобувач Шорохов Михайло Миколайович заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 Хімічна та біоінженерія).

Офіційний опонент,
доктор технічних наук, доцент,
професор кафедри хімічної технології неорганічних
речовин
Дніпровського державного технічного
університету

Анна ІВАНЧЕНКО

Особистий підпис професора Іванченко А.В. засвідчую

Учений секретар Дніпровського державного
технічного університету

к. соц. наук, доцент



Л.М. Сорокіна

Відзвук надійшов до СВР 08.04.2021.

Голова

Гукаш-Татарченко