

ВІДГУК

офіційного опонента Знака Зеновія Орестовича
на дисертаційну роботу Шорохова Михайла Миколайовича
на тему «Ресурсозберігаюча технологія утилізації Cr^{6+} вмісних стічних вод»,
поданої на здобуття ступеня доктора філософії 161 – Хімічні технології та
інженерія, галузі знань 16 – Хімічна та біоінженерія

Актуальність теми дисертаційної роботи. У низці технологічних процесів, зокрема, гальванічних, утворюються стічні води, що містять сполуки хрому(VI). Цим сполукам притаманні яскраво виражені токсичні властивості кумулятивного та адитивного характеру, які можуть спричиняти мутагенну та канцерогенну дію на живі організми. На тепер у промисловості реалізовано технологічні процеси очищення вказаних стічних вод від сполук хрому(VI), які, втім, є вельми складними в технологічному плані, або ж не забезпечують належного ступеня очищення; при цьому залишкова концентрація цього іону значно перевищують гранично допустимі концентрації. При цьому внаслідок здійснення процесів очищення хром-вмісних стічних вод виникає вторинне забруднення, що зумовлює необхідність організації додаткових технологічних операцій, що суттєво здорожчує технологію очищення.

Водночас, відповідно до сучасних технологічних концепцій синтезу хіміко-технологічних систем утилізацію відходів, до яких безумовно належать хром-вмісні стічні води, доцільно проводити з використанням технологічних прийомів, які дають змогу отримати додатковий продукт, що має визначені споживчі властивості; окрім того при здійсненні очищення стічних вод доцільно використовувати відходи інших виробництв – відтак проводити взаємне знешкодження стічних вод від шкідливих сполук.

Отже, розроблення ресурсоощадного технологічного процесу раціонального очищення стічних вод від сполук хрому(VI) є актуальною науково-технічною проблемою, успішне розв'язання якої одночасно з вирішенням екологічної проблеми дає змогу отримати товарний продукт.

Дисертаційна робота присвячена теоретичному обґрунтуванню та експериментальному вивченням закономірностей процесу вилучення хрому(VI) із стічних вод з отриманням малорозчинних сполук які можна реалізувати як товарні продукти, а також встановленню оптимальних та раціональних технологічних параметрів здійснення технологічного процесу.

Ступінь обґрутованості наукових положень, висновків та рекомендацій, викладених в дисертаційній роботі Шорохова М.М. є достатнім, оскільки ґрунтуються на всебічному аналізі науково-технічної літератури стосовно технології очищення хром-вмісних стічних вод та отримання товарних продуктів на його основі. Достовірність одержаних результатів підтверджується використанням сучасних інструментальних методів аналізу, наприклад, рентгенофазового аналізу, потенціометрії тощо. Одержані нові наукові положення не суперечать існуючим науковим теоріям та положенням.

Наукова новизна. На підставі проведених досліджень вперше теоретично встановлено граничні концентрації хромат- та сульфат-іонів при хімічному осадженні малорозчинних сполук хрому. Встановлено вплив попереднього підлуговування розчинів хроматів на ступінь вилучення хромат-іону під час осадження барію хромату. Встановлено взаємозв'язок між електропровідністю, величиною pH та залишковою концентрацією хромат-іону від мольного співвідношення реагентів у реакційному середовищі. Визначено кінетичні параметри процесу утворення твердої фази під час хімічному осадженні $BaCrO_4$ з водних розчинів H_2CrO_4 та $Ba(OH)_2$. Встановлена залежність швидкості осадження $BaCrO_4$ від початкової концентрації H_2CrO_4 та ступеня пересичення, що дає змогу розраховувати залишкову концентрацію CrO_4^{2-} в процесі осадження.

Практичне значення. Отримані математичні залежності процесу хімічного сумісного осадження $BaCrO_4$ та $BaSO_4$ з розчинів, які можуть бути використані для розрахунку оптимальних умов осадження в промисловості; встановлено вплив основних технологічних параметрів на процес хімічного осадження $BaCrO_4$ та $BaSO_4$, що у промислових умовах дасть змогу автоматизовано дозувати хімічних реагентів, знизити їх витрати та досягти залишкових концентрацій CrO_3 близьких до значень ГДК для водних об'єктів; розроблено технологічну схему утилізації хром-вмісних низько концентрованих розчинів з отриманням товарного продукту та частковим поверненням очищеної води в технологічний цикл;

Практична цінність отриманих результатів підтверджується розробкою технологічних процесів, які захищені патентом України на корисну модель, а також виконанням робіт відповідно до планів науково-дослідних робіт Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля та у рамках виконання держбюджетної науково-дослідної роботи «Розробка технології утилізації стічних вод гальванічних виробництв».

Аналіз змісту роботи. Дисертаційна робота складається із анотації на двох мовах (українська, англійська), вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел інформації із 134 найменувань, трьох додатків; містить 41 рисунок, 17 таблиць. Обсяг дисертації – 163 сторінки.

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, її зв'язок з науковими програмами та планами, сформульовані мета та задачі дослідження, наукова новизна та практичне значення одержаних результатів, особистий внесок здобувача і основні результати реалізації.

У першому розділі окреслена проблема хромвмісних стічних вод як забруднювача довкілля – одного боку, та, з іншого – ресурсу хрому в Україні; наведено критичний аналіз різних за фізико-хімічними зasadами методами утилізації хром-вмісних відпрацьованих розчинів (реагентних, іонообмінних, сорбційних, електрохімічних, мембраних екстракційних тощо). Вказано їх головні переваги та недоліки. Обґрунтовано основні завдання роботи та вибрані напрямки їх вирішення.

Другий розділ містить фізико-хімічну та технічну характеристику вихідних речовин і матеріалів, методики аналізу вихідних середовищ, реакційних сумішей та отриманих продуктів; опис експериментальних установок та методик проведення досліджень та метематичної обробки результатів.

Третій розділ стосується дослідження реагентного очищення хром-вмісних стічних вод. У ньому, зокрема, наведено результати термодинамічного аналізу утворення барію(II) хромату, що може утворюватись при використанні як реагенту сполук барію. Надалі наведено результати експериментальних досліджень осадження хрому(+6) у вигляді хроматів барію та свинцю. Вибір реагентів був зумовлений тим, що утворені під час очищення стічних вод сполуки, можна використовувати як товарні продукти. Особливу увагу приділено залишковому вмісту іонів, що містять хром, барій, свинець у середовищі після закінчення процесу та відповідність цього вмісту нормам ГДК. Важливим аспектом досліджень було вивчення впливу умов осадження на швидкість седиментації утворених малорозчинних сполук, що відіграватиме важливу роль під час реалізації технологічного процесу.

На підставі результатів досліджень автор дійшов висновку, що застосування таких реагентів, як барію хлорид та свинець ацетат не є доцільним, оскільки залишкові концентрації CrO_3 , а також іонів свинцю та барію значно (у 100 і більше разів) перевищують відповідні значення ГДК.

Застосування як реагенту-осаджувача барію гідроксиду дає змогу отримати кращі результати, ніж при використанні вказаних вище реагентів, однак залишковий вміст сполук хрому все таки залишається надмірно високим. Водночас показано, що дозування реагентів можна здійснити, контролюючи pH водного середовища, яке очищують.

У цьому розділі наведено також дані щодо кінетики утворення барію хромату, як продукту взаємодії хроматної кислоти з барію гідроксидом.

Важливим результатом виконаних досліджень стало встановлення можливості здійснення попереднього підлуговування вихідного розчину хромату розчином кальцію гідроксиду, який також належить до рідких відходів інших виробництв. Автор переконливо показав, що застосування розчину практично не токсичного кальцію гідроксиду дає змогу суттєво зменшити витрату барію гідроксиду і, як наслідок, уникнути надмірної концентрації іонів барію у розчині. При цьому досягається необхідний ступінь очищення вихідної води від іонів хрому та прийнятна швидкість седиментації утворених твердофазних продуктів. Утворення барію хромату, як цільового продукту очищення стічних вод, підтверджено методом рентгенофазового аналізу. Виявлено вплив умов осадження барію хромату, а саме, іонної сили розчину, пересичення розчину тощо на формування твердої фази.

Показано, що застосування поверхнево активних сполук не дає змоги суттєво пришвидшити процес седиментації утворених малорозчинних сполук.

У четвертому розділі наведені результати досліджень процесу осадження барію хромату на укрупненій установці з попереднім підлуговуванням

вихідного водного середовища. Отримані результати підтвердили правильність висновків, сформульованих у попередньому розділі щодо доцільноти нейтралізації вихідного розчину розчинами кальцію гідроксиду. Зокрема було показано, що для досягнення ступеня вилучення хромату в межах 95-99 % і досягнення його ГДК на рівні нормативного значення необхідне попереднє підлагування до досягнення pH близько 9,5-10,5, яке є оптимальним для подальшого здійснення процесу осадження барію хромату. Показано, що як реагент-підлагувач можна використати водну витяжку зі шламу содового виробництва, яка містить кальцію гідроксид. Застосування цієї витяжки практично не впливає на результати очищення стічної води, вони є практично такими самими, як і при використанні приготованих модельних розчинів кальцію гідроксиду.

Виявлено, що одержаний на укрупненій установці продукт має рівномірний гранулометричний склад: частинки з розміром близько 29 мкм складають 83 %. Досліджено процес розділення отриманої суспензії фільтрацією з використанням різних фільтрувальних матеріалів, зокрема, встановлено такі параметри процесу, як константа, швидкість та опір фільтрації, що необхідно для технологічних розрахунків.

У п'ятому розділі наведено опис технологічної схеми очищення стічних вод від сполук хрому (VI) та узагальнені техніко-економічні показники процесу. Зокрема, наведено характеристику технологічного процесу та стічних хром-вмісних вод, що утворюються (склад, витрата тощо). Розроблена блок-схема очищення стічної води, наведена у цьому розділі, дає чітку уяву про рух технологічних потоків з можливістю повторного використання освітленої води в технологічному процесі. У технологічній схемі в достатній мірі описано послідовність здійснення технологічних операцій та якісна характеристика обладнання, яке рекомендується використати для реалізації цього процесу у виробничих умовах.

У цьому ж розділі наведено результати, отримані на дослідно-промисловій установці з очищення хром-вмісних стічних вод, які повністю підтвердили результати та висновки, отримані на установках менших масштабів. Цінним є те, що на основі утворених продуктів, отримано ґрунтівку для лакофарбових покриттів, яка відповідає чинним технічним умовам.

Виконані техніко-економічні розрахунки повністю підтверджують економічну ефективність запропонованого технологічного процесу очищення стічних вод, як з використанням товарного СаО для одержання розчину кальцію гідроксиду, так і використанні шламу содового виробництва.

У **додатках** наведені: 1) Акт дослідно-промислових випробувань способу та установки очищення промивних вод процесів хроматування та пасивації; 2) Акт дослідно-промислових випробувань зразків лакофарбових матеріалів; 3) Список публікацій за темою дисертації.

Повнота викладення здобувачем основних результатів роботи в науково-технічних публікаціях. Основні положення дисертації опубліковано у 18 друкованих роботах, у тому числі 6 наукових статей, з яких 2 – у виданнях,

які включені до міжнародних наукометричних баз даних, 11 тез доповідей на конференціях різних рівнів та 1 патент на корисну модель.

Оцінка оформлення дисертації. Дисертаційна робота оформлена відповідно до вимог Міністерства освіти і науки України. У ній у логічній послідовності подано експериментальний матеріал та належно його інтерпретовано, аргументовано подано запропоновані технічні рішення, рекомендації та висновки.

Зауваження щодо поданої дисертаційної роботи:

1. В огляді джерел інформації вказано, що для відновлення хрому(VI) пропонують використовувати навіть екзотичні реагенти, але в переліку реагентів, який наводиться, вказано лише традиційні сполуки з відновними властивостями (феруму(II) сульфат, натрію сульфіт, гіразин тощо).
2. Вказано, що до хром-вмісної води перед додаванням розчину реагенту-осаджувача вводили 0-2 г «затравочних» кристалів на 100 г розчину. Доцільно було вказати відношення цих кристалів щодо масового або мольного вмісту сполуки хрому у цьому розчині, а також дисперсність кристалів.
3. Аналіз можливості осадження сполук, насамперед, хрому залежно від pH та окисно-відновних умов у водному розчині варто провести з використанням діаграм Пурбе. Вони дали б змогу попередньо встановити області pH, в яких сполука хрому перебуватиме в малорозчинному стані, та її рівноважну концентрацію у розчині.
4. У тексті на графіках наведено низку даних, наприклад, на стор. 68, щодо впливу інтенсивності перемішування (в об/с) на перебіг певних процесів. Однак, більш інформативним були б дані, щодо гідродинамічних умов, за яких вивчали певні процеси, наприклад, за величиною критерію Рейнольдса. Це, зокрема, стосується, вивчення впливу «швидкості перемішування», як вказано у дисертації (хоча точніше – частота) на залишкову концентрацію CrO₃.
5. На стор. 69 вказано, що «Суттєве зменшення швидкості розшарування сусpenзій відбувається в інтервалі швидкості перемішування 1,4 ÷ 2 об/сек.». Напевне, автор мав на увазі, що розшарування відбувається після перемішування. Окрім того, варто використовувати термін «седиментація», а не розшарування.
6. У тексті вказано (стор. 81), що після попередньої «нейтралізації» розчину CrO₃ розчином Ca(OH)₂ до значень pH 8,6 – 10,7 з наступним дозуванням розчину Ba(OH)₂ до pH 11,3 – 11,7 швидкість розшарування сусpenзій збільшується з ≈45 до 270 мм/год», хоча у таб. 3.4 й далі по тексту – не більше 77,3 мм/год.
7. Варто було навести дані, яку кількість розчину Ca(OH)₂ додавали до розчину, що містив CrO₃, до досягнення pH 9,5 – 10,8. Це зумовлено тим, що розчинність Ca(OH)₂ всього 1,5 г/дм³. Відповідно й концентрація цього розчину низька. Тому для нейтралізації середовища необхідна достатньо велика кількість цього розчину. Це може призводити до розведення розчину й відповідно зменшення концентрації CrO₃.

8. Зміна електропровідності, безумовно, пов'язана з концентрацією іонів у розчині. Тому варто було навести дані щодо залежності електропровідності від вмісту іонів (іонної сили розчину). Тоді дані щодо зміни електропровідності були б більш інформативними.

Водночас вказані вище зауваження не принципові і не зменшують наукову новизну та практичну цінність результатів, наведених у дисертаційній роботі.

Загальний висновок. Актуальність теми дисертаційної роботи, ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій, які сформульовані в роботі, їх новизна та достовірність, повнота їх висвітлення у науково-технічних працях, значення отриманих результатів для науки і практики та її завершеність дають можливість зробити висновок, що дисертаційна робота Шорохова Михайла Миколайовича на тему «Ресурсозберігаюча технологія утилізації Cr⁶⁺ вмісних стічних вод», відповідає вимогам МОН України до кваліфікаційних наукових праць (Наказ МОН України №40 від 12 січня 2017 р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та п. 9, 10, 11 Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. № 167), а її автор Шорохов Михайло Миколайович заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 Хімічна та біоінженерія).

Офіційний опонент:

доктор технічних наук, професор,
завідувач кафедри хімії і технології
неорганічних речовин
Національного університету
«Львівська політехніка»

Зеновій Знак

Підпис д.т.н., проф., завідувача кафедри
хімії і технології неорганічних речовин
засвідчує:

Вчений секретар
Національного університету
«Львівська політехніка»

Роман Брилинський

бізнес майданчик до СР
Інна Світлана
Григорій Григорій
Іван Іван