«УТВЕРЖДАЮ»
Ректор
ФГБОУ ВО
«Ивановский государственный
химико-технологический
университет»
Доктор физико-математических наук, профессор М.Ф. Бутман
«01» сентября 2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» на диссертационную работу Ефремовой Екатерины Николаевны на тему: «Электрохимическое обезвреживание жидкофазных отходов, содержащих азосоединения и поверхностно-активные вещества», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Актуальность тематики исследований

Электрохимические методы очистки сточных вод от различных загрязнений применяются на многих промышленных предприятиях. Их достоинством является небольшой расход реагентов и возможность управления процессом путем регулирования электрического режима. В то же время, для практического применения электрохимических методов очистки сточных вод необходима информация о продуктах электрохимических превращений, т.к. существует опасность образования в растворе высокотоксичных соединений.

К веществам, относительно трудно разлагающимся в процессе электролиза, относят азосоединения и некоторые виды поверхностно-активных веществ. Однако, к настоящему времени недостаточно в научном и прикладном аспектах изучены особенности их электрохимического поведения на электродных материалах различной природы. Поэтому диссертационную работу Ефремовой Екатерины Николаевны, направленную на установление механизма электрохимических превращений в водных растворах, содержащих азосоединения и поверхностно-активные вещества, с целью определения условий электрохимического обезвреживания этих веществ следует считать весьма **актуальной**.

По структуре диссертационная работа построена традиционно. Она включает содержание (с.2-4), введение с раскрытием актуальности, цели работы, постановки задачи исследования, научной новизны, практической значимости и личного вклада соискателя (с.5-9), обзор литературы (с.10-52), методики исследований (с.53-64), экспериментальную часть и обсуждение (с.65-109), выводы (с.110-111), список используемой литературы (с.112-123).

В литературном обзоре диссертации Ефремовой Е.Н. достаточно полно раскрыто современное состояние вопросов по применению электрохимических методов для обработки жидкофазных отходов, содержащих органические загрязнители, особенностям электрохимической деструкции углеводородов, азотсодержащих органических соединений (анилина и азосоединений), производных азобензола, азокрасителей. Показана перспективность использования электрохимической деструкции, как способа очистки жидкофазных отходов, содержащих поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной природы.

В работе использовано 108 литературных источников, из которых более 70% датированы 2000 годом и позже.

В заключении аналитического обзора автор ставит перед собой ряд важных задач. В оригинале они отражены как:

1. Исследовать электрохимическое поведение азобензола при электролизе его водных растворов на различных инертных электродах. Предложить возможную схему электроокисления азобензола активными формами кислорода. Определить степень минерализации азобензола и состав органических продуктов его окисления и восстановления.

2. Исследовать электрохимическое поведение некоторых азокрасителей в условиях электрохимической обработки жидкофазных отходов. Идентифицировать основные органические продукты их электровосстановления.

3. Получить достоверную информацию о кинетике электрохимического окисления анионных, неионогенных и катионных поверхностно-активных веществ в кислых и щелочных растворах на различных электродных материалах. Определить оптимальные условия для их электроокисления.

Анализ представленных в работе результатов позволяет сделать вывод о том, что все из перечисленных задач решены автором в полном объеме.

Очень важная составляющая часть работы Ефремовой Е.Н. – это методики исследований (глава 2), в которой автор показал высокий уровень в постановке и выполнении эксперимента. Здесь указаны важные

характеристики используемых реактивов и электродных материалов. Всё это, в сочетании с широким набором современных и классических химических и физико-химических методов исследования (поляризационные измерения, жидкостная хромато-масс-спектрометрия, тонкослойная хроматография, ядерно-магнитный резонанс, спектрофотометрия) позволили автору получить **достоверные** экспериментальные данные и сделать ряд важных научных и практических выводов.

Основной частью диссертационной работы соискателя является описание полученных данных и их обсуждение (главы 3 и 4). Из представленного материала отчетливо видна завершённость в выполнении работ в части тех задач, которые автор поставил перед собой.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Установлено, что окисление азобензола происходит в результате взаимодействия его молекул с активными формами кислорода, электрохимически генерируемыми на аноде, протекает через стадию образования полифенольных соединений и в конечном итоге приводит к высокой степени минерализации органического соединения. Показано, что подобная схема адекватно описывает электроокисление азокрасителей: метилового красного и бриллиантового желтого.

2. Показано, что скорость электроокисления трудно разрушаемого красителя оранжевого 2Ж, молекула которого характеризуется наличием нескольких электроноакцепторных групп, зависит от материала анода и увеличивается в ряду ОРТА<Pt/Ti<PbO_2 вследствие изменения потенциала выделения кислорода.

3. Установлено, что окисление неионогенных (АЛМ-10, ПЭО-1500) и анионных (сульфанол) ПАВ на оксидных рутений-титановых анодах (ОРТА) происходит с высокой скоростью при потенциалах менее положительных по сравнению с потенциалами ОРТА-электродов, устанавливающихся при выделении кислорода в фоновых растворах, не содержащих поверхностно-активные вещества.

Практическая значимость работы:

1. Установлена возможность применения электрохимического окисления для обработки жидкофазных отходов, содержащих азобензол и азокрасители: метиловый красный и бриллиантовый желтый. Рекомендуемый режим электролиза: Pt/Ti-аноды, ячейка с разделенными катодными и анодными пространствами, i = 0.5 А/см^2, состав раствора: 0.1 М серная кислота, 0.1 г/л азокрасителя, время электролиза t ~ 30 минут.

2. Определены оптимальные условия электродеструкции трудноокисляемого красителя оранжевого 2Ж: PbO_2-аноды, ячейка с разделенными катодными и анодными пространствами, i = 0.5 А/см^2, состав раствора: 0.1 М серная кислота, 0.1 г/л оранжевого 2Ж, время электролиза t ~ 15 минут.

3. Обнаружено, что неионогенные (АЛМ-10, ПЭО-1500) и анионные (сульфанол) поверхностно-активные вещества могут быть эффективно окислены на ОРТА анодах. Рекомендуемый режим электролиза: ОРТА-аноды, pH = 2 или 12, i = 0.3 А/см^2, t ~ 20 минут, $C_{нпав}$ = 0.1 г/л, $C_{апав}$ = 0.01 г/л.

Обсуждение работы завершается выводами, которые основаны на экспериментальных данных, фундаментальных теоретических положениях и не вызывают сомнений.

Внимательное рассмотрение диссертационной работы и автореферата Ефремовой Е.Н. позволяет отметить ряд замечаний.

Замечания по диссертационной работе

1. На С.10 автор пишет о решении ряда задач, возникающих при использовании метода электродеструкции органических веществ, среди которых под № 4 указано уменьшение энергозатрат на обработку жидкофазных отходов. Однако далее в диссертации затраты энергии на окисление органических веществ никак не оценивались.
2. Неясно, что автор понимает под «сужением» циклической вольтамперограммы относительно оси абсцисс (С. 67) в растворе, не содержащем азобензол. Пределы циклирования задаются перед началом эксперимента.
3. В схеме электроокисления азобензола, представленной на С.81, отсутствуют электрохимические реакции.
4. На С.86 автор пишет о том, что «в процессе электролиза произошла глубокая деструкция азосоединения с образованием неорганических продуктов». Осталось неясным, о каких продуктах идет речь?
5. Анализируя анодные поляризационные кривые (рис. 3.1.2, 3.1.3, 3.3.2, 3.3.5) автор неоднократно отмечает, что собственных токов электроокисления азосоединений на них не обнаружено. Однако следует отметить, что максимальные значения плотностей тока на этих кривых не превышают 40мА/см^2, тогда как для проведения процесса электродеструкции в практических рекомендациях указана плотность

тока 0,5 А/см^2. Неясно, почему при поляризационных измерениях не исследовалась область более высоких анодных потенциалов?

6. На С. 105 автор делает предположение, что «электроокисление анионного ПАВ происходит активными формами кислорода, генерируемыми на аноде». Однако судя по поляризационным кривым (рис. 4.1.5, 4.1.6) в присутствии анионных ПАВ электрохимический процесс начинается при потенциалах белее отрицательных, чем потенциал выделения кислорода.
7. В подписях к рис. 4.1.7, 4.1.8 автор ошибочно называет их «поляризационными кривыми окисления катинола…), указывая при этом на С. 106, что «электрохимического окисления ПАВ в этих условиях не происходит. На самом деле это кривые выделения кислорода в исследованных растворах.
8. Оформление списка литературы не соответствует ГОСТ 7.1-2003. Под № 28 и 60 дана одна и та же работа.

Несмотря на указанные замечания и вопросы, считаем, что они не умаляют достоинства работы и не затрагивают основные результаты полученные автором.

Автореферат отвечает содержанию диссертации. Имеющиеся публикации: 8 печатных работ, из которых 4 статьи в российских рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК, а также участие в конференциях международного уровня свидетельствуют о достаточной апробации материалов диссертации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности результатов и сделанных выводов, рассматриваемая диссертационная работа Ефремовой Екатерины Николаевны «Электрохимическое обезвреживание жидкофазных отходов, содержащих азосоединения и поверхностно-активные вещества» отвечает требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Положение от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, т.к. является законченным исследованием в области электрохимического окисления азосоединений и поверхностно-активных веществ на электродах различной природы.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии,

пункт 1 – теоретические основы электрохимических и химических процессов коррозии, электроосаждения, электросинтеза, электролиза и процессов, протекающих в химических источниках электрической энергии, пункт 9 – экологические вопросы коррозии, противокоррозионных и электрохимических технологий. Очистка, регенерация, обезвреживание и утилизация отходов электрохимических производств и использование отходов в противокоррозионной технике.

Результаты, полученные в диссертационной работе Ефремовой Е.Н., могут представить интерес для организаций, занимающихся проблемами электрохимического обезвреживания органических веществ в сточных водах: Вятский государственный технический университет, Ивановский государственный химико-технологический университет, Нижегородский государственный технический университет, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва и др.

Автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 05.17.03 - технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Диссертационная работа, отзыв на диссертацию заслушаны, обсуждены и одобрены на расширенном заседании кафедры «Технология электрохимических производств» 20 июня 2017 г., протокол № 12.

И.о. заведующего кафедрой «Технология электрохимических производств»,
кандидат технических наук, доцент, Шеханов Руслан Феликсович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ФГБОУ ВО «ИГХТУ»).
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7
http://www.isuct.ru
+7 (4932) 32-92-41
rector@isuct.ru