

В Диссертационный совет Д 212.204.05
при Российском химико-технологическом
университете имени Д.И. Менделеева
125047 Российская Федерация,
г. Москва, Миусская пл., 9.

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

кандидата технических наук, доцента кафедры химии ФГБОУ ВПО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана», Болдырева Вениамина Станиславовича на диссертационную работу Якушина Романа Владимировича на тему «Интенсификация окислительно-восстановительных процессов в водных растворах с использованием метода электроразрядной плазмы», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Актуальность темы. Высокая химическая активность низкотемпературной плазмы нашла широкое применение на практике для модификации и изменения свойств твердых поверхностей, а также наночастиц различных веществ, например, углеродных наноматериалов. В низкотемпературной плазме искрового и барьерного разрядов, генерируемой в атмосфере кислорода воздуха вблизи поверхности жидкости, образуются высокоактивные частицы-окислители, в том числе радикалы ОН.

Одним из перспективных направлений использования низкотемпературной плазмы является ее применение для интенсификации окислительно-восстановительных процессов в жидкостях, в том числе с целью обезвреживания сточных вод. Основным достоинством исследуемого метода является возможность проведения безреагентной обработки растворов, содержащих ионы тяжелых металлов, а также органические вещества. Приложение электроразрядного плазменного метода к процессам водоочистки и водоподготовки обуславливает **несомненную актуальность** выбранного направления исследований.

Научная новизна и научная значимость работы. В диссертации Р.В. Якушина приведены результаты проведенного автором работы исследования по влиянию электроразрядной плазмы (искрового и барьерного разрядов) на физико-химические свойства обрабатываемых жидкостей, содержащих загрязняющие вещества органической и неорганической природы, а также микроорганизмы различных классов. Кроме того, в работе проведена разработка устройства плазмохимической обработки потока жидкости, которое прошло успешную апробацию на предприятиях НК «Роснефть – МЗ «Нефтепродукт» и ООО «Да! Вода!», что *подтверждает практическую значимость диссертации.*

Исследование, результаты которого отражены в представленной работе, поддержано ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014-2020 годы» и грантом фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «У.М.Н.И.К.»

Во введении обоснована актуальность исследований, проведенных в рамках диссертационной работы, определены основные цели и задачи исследования, отмечена научная новизна и практическая значимость применения метода электроразрядной плазмы.

В литературном обзоре изложены физические основы процессов, наблюдаемых в низкотемпературной плазме, а также виды электроразрядов, в газовой и жидкой фазах. Рассмотрены конструкционные решения установок для плазменной обработки жидкостей с целью деструкции содержащихся в них органических веществ и обеззараживания.

Проанализированы возможные схемы превращения ароматических соединений под действием электроразрядов, а также кинетические характеристики процессов.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных установок и исследуемых систем. Глава содержит методику проведения экспериментальных исследований, описание методов определения

остаточных концентрация ионов металлов переменной валентности, органических веществ и микроорганизмов, а также методики определения физико-химических характеристик систем.

В *третьей главе* содержится основной объем результатов проведенных исследований и их обсуждение. Глава имеет четыре основных подраздела:

- в первом приводятся данные о влиянии обработки воды искровым и барьерным разрядами на синтез активных частиц окислителей, где рассмотрены закономерности накопления пероксида водорода в растворе в зависимости от параметров реактора и электропроводности воды;

- второй подраздел посвящен исследованию эффективности извлечения малорастворимых соединений металлов переменной валентности (Fe, Mn, Co, Ni) после воздействия электроразрядной плазмы. В каждом случае проведены многочисленные исследования в диапазоне концентраций ионов металлов от 5 до 500 мг/л, а также при различных режимах обработки (искровой разряд, продувка кислородом воздуха, искровой разряд с продувкой кислородом воздуха, искровой разряд с корректировкой значения рН раствора, введение пероксида водорода);

- в третьем подразделе приводятся результаты исследования влияния электроразрядной плазмы на процессы протекающие в воде, содержащей примеси органических соединений. Для оценки изменения концентрации содержащихся органических веществ привлечен метод определения химического потребления кислорода (ХПК) растворов, хроматографические методы и ЯМР ¹H. Проведено сравнения эффективности окисления 10 органических соединений воздействием искрового и барьерного разрядов. Проведена оценка кинетических характеристик для окисления фенола указанными видами разрядов;

- в четвертом подразделе проводится оценка перспективности метода для применения в целях обеззараживания воды. В качестве микробиологических объектов были взяты представители основных классов

микроорганизмов – грамположительные, грамотрицательные бактерии и грибы.

Четвертая глава диссертационной работы посвящена техническим и технологическим решениям по снижению ХПК сточных вод методом электроразрядной плазмы и обработке воды с целью обеззараживания. Приводится схема конструкции разработанного плазмохимического реактора барьерного разряда, а также предлагается схема опытно-промышленной установки.

Представленные *выводы* по работе в целом корректно отражают полученные результаты и являются вполне обоснованными.

Полученные результаты исследования позволили:

- разработать новое конструкционное решение по устройству плазмохимического реактора барьерного разряда для реализации окислительно-восстановительных процессов в водных растворах (45 кГц, 6 кВ);

- установить, что процесс окисления металлов переменной валентности Fe(II)/Fe(III), Mn(II)/Mn(III), Co(II)/Co(III), Ni(II)/Ni(III) при воздействии искрового разряда реализуется наиболее эффективно в режиме корректировки pH в растворах, при электропроводности растворов 1,0-6,0 мСм/см и межэлектродном расстоянии $d=1,6$ мм, скорости протока жидкости $0,6 \text{ м}^3/\text{ч}$ и заданных частоте тока 45 кГц и амплитуде 2,5 кВ;

- определить такие основные факторы, как диапазон pH 5,5-6,5, повышенный окислительно-восстановительный потенциал E системы, исходная концентрация ионов металлов и количество циклов обработки, влияющие на интенсификацию процесса окисления Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} в водных растворах с использованием метода электроразрядной плазмы. Показано, что эффективность процесса для системы $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} - C_{\text{исх.}}(\text{Fe}^{2+})$ 5-500 мг/л, pH=5,5 составляет $\alpha=99\%$; для систем $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ с исходными концентрациями ионов 100 мг/л при pH=6,5 значения α составляют 70, 99 и 24% соответственно;

- установить, что применение искрового и барьерного разрядов позволяет проводить глубокое окисление ароматических и алифатических соединений, содержащихся в производственных сточных водах. Получены результаты интенсификации процесса окисления: при исходных значениях показателя ХПК воды порядка 1200 мг О/л метод электроразрядной плазмы позволяет достигать снижения показателя от 45 до 98% в диапазоне рабочих величин ХПК до 2500 мг О/л;

- показать, что электроразрядная обработка искровым и барьерным разрядами может быть эффективно использована в системах водоподготовки в целях обеззараживания воды от концентраций микроорганизмов (*E. coli*, *B. subtilis* и *Lactobacillus*, *S. cerevisiae*) до $2,0 \cdot 10^6$ КОЕ/мл;

- разработать и апробировать опытно-промышленную установку очистки воды от ионов тяжелых металлов, органических веществ и условно-патогенных микроорганизмов.

Степень достоверности результатов проведенных исследований обеспечена применением стандартной измерительной аппаратуры, компьютерной обработкой массива экспериментальных данных, использованием в экспериментальных исследованиях современных методов анализа с применением поверенного оборудования и стандартных методик.

Материалы, представленные в диссертационной работе, опубликованы в профильных журналах (7 статей в журналах из перечня рекомендованных ВАК Министерства образования и науки РФ), а также апробированы на Международных выставках и конференциях.

Рукопись автореферата адекватно отражает содержание работы.

Содержание диссертации включает области исследований, соответствующие паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия:

- п. 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений»;

- п. 7. «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация»;

- п. 9 «Элементарные реакции с участием активных частиц»;

- п. 11. «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Некоторые замечания к работе и ее оформлению:

- в литературном обзоре (Глава 1) не приведены данные и конкретные характеристики отечественных и зарубежных разработок по очистке сточных вод от органических примесей. Об этом упоминается лишь в Главе 3, п. 3.3 стр. 101 и говорится что подобных методов большое количество.

- на странице 46 приведен рисунок 2.3а «Осциллограмма импульса высоковольтного источника тока», однако, осталось непонятным, что же хотел показать конкретным рисунком автор, так как рисунок абсолютно не информативен.

- на странице 107 Автор говорит о константе скорости исследуемого процесса, однако конкретная (численная) характеристика константы скорости не приведена.

- по мнению оппонента, было бы целесообразным привести расчет и размер экономического эффекта при внедрении метода, выносимого на защиту, в технологический процесс очистки сточных вод.

Сделанные замечания в целом не влияют на общую положительную оценку работы, а некоторые из них носят рекомендательный характер.

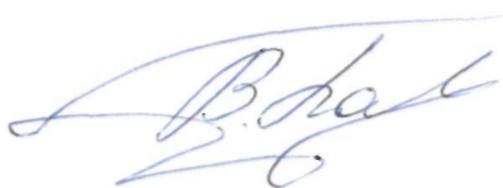
Диссертация представляет собой самостоятельное, законченное научное исследование и соответствует п. 9 Положения ВАК Министерства образования и науки РФ № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. Автор представленной диссертации Роман Владимирович Якушин заслуживает присвоения ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Официальный оппонент

Кандидат технических наук по специальности 02.00.04,

доцент кафедры химии
ФГБОУ ВПО «Московский государственный
технический университет имени Н.Э. Баумана»
105005 г. Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1
Тел.: +7 916 3312463
E-mail: veniamin_bk@mail.ru

Вениамин Станиславович Болдырев



«13» мая 2016 г.

Подпись Болдырева В.С. удостоверяю
Ученый секретарь МГТУ им. Н.Э. Баумана

Чернышев С.Л.

