

ОТЗЫВ

официального оппонента Голованчикова Александра Борисовича 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 05.17.13 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Автор убедительно доказывает необходимость исследований, обозначенных в названии диссертации. Действительно, электрохимические технологии широко распространены в основных процессах электролиза расплавов и растворов, завоевывают свою нишу в экологических процессах электродеструкции жидких отходов, вытесняя химические процессы разложения (требующие специальных химических компонентов и реакторов), окисления при хлорировании и озонировании (технологически сложные и опасные для персонала) и плазмохимические процессы разложения в плазмотронах (дорогие и до настоящего времени довольно экзотические). Есть еще процесс окисления ионизированным кислородом, ионы которого образуются при пропускании воздуха коронирующем разряде электрофильтра и последующим барботажем его через жидкие отходы. Но этот метод технически сложен и практически не исследован.

Соискатель четко показывает преимущества выбранного для изучения метода электродеструкции перед представленным выше, обозначает идеальный процесс - полная минерализация органического вещества, без применения дополнительных реагентов, например, хлорида натрия. Поэтому он берет за основу в качестве окислителя кислород, образующийся при электролизе молекул воды на аноде.

Выбраны в качестве объектов исследований трудно деструктируемые азосоединения и ПАВ различной природы, но почему-то не акцентировано внимание на исследуемом предмете - методе деструкции.

Конкретно и лаконично записана цель работы, хорошо коррелирующая с ее названием.

Подстать цели обозначены задачи, связанные с возможностями электродеструкции как азосоединений, так и ПАВ, определения технологических параметров (токовых режимов, материалов электродов, времени) и выработки практических рекомендаций.

Весомо для кандидатской диссертации выглядит научная новизна, все три ее пункта записаны качественно, но без численной конкретики. Здесь, например, в первом пункте можно было бы указать степень минерализации (и лучше в сравнении с другими методами деструкции); во-втором пункте указать оптимальный диапазон потенциалов анода; в третьем - указать разницу потенциалов при окислении ПАВ и фоновых растворов без ПАВ в %.

А вот технологическая и техническая новизна, представленные в разделе практической значимости, описаны с количественными показателями. Это и рекомендуемые режимы электролиза, включающие материалы электродов (прежде всего анодов), и составы растворов, их рН и время, и конструкции ячейки с отдельными анодными и катодными пространствами, и сами составы красителей и ПАВ. Правда в диссертации не сказано о температуре и ее влиянии на электродеструкцию.

Очень коротко, но информативно описан раздел материалов, выносимых на защиту. Мы на защите все это увидим в докладе соискателя, а в автореферате и наиболее подробно в самой диссертации «расшифровка» этой лаконичности представлена довольно убедительно. Также коротко (и довольно скромно) описан личный вклад соискателя. Членам совета и присутствующим, имеющих своих учеников, защитивших диссертации, понятно, что диссертация - совместный научный труд ученика и учителя, - границы которого часто четко не разделяются.

Достаточно высок уровень апробации результатов перед научной общественностью. Это международные научные конференции, симпозиумы и конгрессы.

Весомо выглядят 8 научных публикаций, из которых половина опубликована в журналах ВАКовского уровня.

Структура изложения материала и объем как диссертации, так и автореферата традиционны.

Несомненна прикладная важность проводимых научных исследований на перспективу, связанная с уничтожением химического оружия, в том числе БОВ (почему-то эта важная направленность не проанализирована в литературном обзоре), аварийных сбросов токсичных жидких отходов, с вопросами рекуперации территорий после прекращения работы старых химических производств (у нас в Волгограде это территория предприятия «Химпром», производящего ранее ПАВ и даже ОВ), прудов - накопителей при химических и нефтехимических предприятиях, а в перспективе переработка закаченных под землю опасных химических жидких отходов (у нас в Волжском это делает ОАО «Оргсинтез»).

Кратко остановлюсь на анализе материалов основных глав диссертации.

Первая, касающаяся литературного обзора, весьма информативна, но несколько растянута по объему - 35% всей работы. Обзор проведен по 108 литературным источникам. Из них около 90 современных, то есть изданных в XXI веке, и почти столько же зарубежных, но почему-то совершенно проигнорирован патентный обзор.

Автор в выводах по литературному обзору подтвердил «значительные преимущества электрохимического метода очистки по сравнению с другими методами» (цитирую источник информации под №83, изданном в 1977 г.), а также выбрал свою зону исследований, которую обозначил в постановке задач, и связанную со сложностью и малой изученностью электрохимического поведения азокрасителей и ПАВ при их окислении или восстановлении в жидкофазных отходах. Нужно под-

черкнуть особую сложность деструкции азокрасителей по сравнению с кубовыми красителями. Стойкость первых при стирках окрашенных материй в стиральных растворах, содержащих хлор, по сравнению со вторыми, значительно усложняет деструкцию азокрасителей.

Сильно выглядит методическая часть (глава 2), связанная с современными технологиями и оборудованием, применяемыми при проведении экспериментов. Особенно это касается приборной базы. Это жидкофазная хроматография с массоспектрометрическим детектором; циклические вольтамперограммы с использованием цифрового потенциометра IPCMg₀MF, а также потенциодинамические поляризационные кривые; применение керамических диафрагм для разделения катодной и анодной областей; различные аноды (Pt/T_i и PbO₂/T_i, ОРТА).

Можно только позавидовать наличию и применению тандемного гибридного, масс-спектрометра QTrap3200 ABSciex (Канада), оснащенного двумя источниками ионизации (электрораспылительная и химическая при атмосферном давлении), и идентификации продуктов окисления методом ЯМР ¹H.

То же касается спектрофотометрических измерений на спектрофотометре Shimadzu - 1800.

Таким образом, применение современных методик проведения экспериментальных исследований, и современной приборной базы и оборудования являются основой достоверности полученных результатов.

Правильно автор в третьей главе делает упор на электрохимической деструкции азокрасителей, которым уделено было до настоящего времени мало внимания. Это видно из литературного обзора, где основные работы по электрообезвреживанию связаны с водными растворами, содержащими кубовые красители, представляющие собой полициклические соединения с двойными связями в основном натриевых солей серноокислых эфиров. В известных мне работах по электродеструкции азокрасителей акцент делался на добавлении в водный раствор хлоридов (например NaCl), а это, как правильно отмечает соискатель, чревато образованием продуктов реакции, содержащих хлор.

Поэтому исследования проводились в кислых растворах серной кислоты.

Автор убедительно доказывает, что окисление азобензола идет не по собственным химическим реакциям, а по ионам электролиза воды H⁺ и OH⁻. Но здесь соискатель ничего не говорит о воспроизводимости в параллельных опытах, разбросе экспериментальных кривых относительно средних значений.

Рассмотрим, например, потенциодинамические поляризационные кривые на PbO₂ электроде (рис.3.1.3, стр. 69): две кривые - одна в фоновом растворе 0,5 М H₂SO₄ другая в насыщенном растворе азобензола. Они весьма близки друг к другу и даже пересекаются при потенциале E≈2 В. Что это случайность - ошибка опыта или достоверная информация, повторяющаяся на параллельных экспериментах?

Такие же вопросы возникают по хроматограмме католита (рис. 3.1.4., стр. 71) - электрохимическое восстановление раствора азобензола в 0,1 М H_2SO_4 на Pt(T_i - электроде). При этом нельзя не отметить сильный анализ, который проводит соискатель по результатам полученных экспериментов и выводы по правильному выбору материалов анода и катода, концентрациям H_2SO_4 или солей серной кислоты, времени экспозиции, токам и потенциалам. Все это рассматривается с учетом (как проведение самих процессов, так и получение продуктов деструкции) безопасных технологий и нетоксичности продуктов реакции. Хочется подчеркнуть, что вышесказанное касается как электрохимического восстановления в катодной области, так и окисления в анодной области азобензола и идентификации продуктов реакции. Например, на хроматограмме анолита автор по времени $\tau=14$ мин (рис.3.1.6) отметил 20 пиков (почему-то номера пиков на рис.3.1.6. обозначены как 1 и 2, а таблице 3.1.3. как 1 и 3). Для подтверждения полученных результатов масс-спектрального анализа продуктов соискатель проводит дополнительные исследования состава продуктов окисления азобензола в разделе 3.2 с получением ЯМР- спектров органических продуктов окисления и использованием метода тонкослойной хроматографии.

Общий вывод о высокой степени минерализации азобензола активными формами кислорода, генерируемого на инертных анодах, подтверждается на конкретных красителях: Метилловом красном, Бриллиантовом желтом, Оранжевом 2ж.

Уже материалов, представленных по электродеструкции азокрасителей, было бы достаточно для кандидатской диссертации.

Однако в четвертой главе соискатель представляет и анализирует экспериментальные данные по электродеструкции ПАВ, причем исследования проводились на всех основных классах (катионные, анионные, неионогенные) этих веществ, применяемых в гальванотехнике. Здесь автор честно признается, что не во всех случаях удалось добиться положительного результата, остаются проблемными вопросы электродеструкции ПАВ катионной природы, но такое признание делает только честь автору.

Сильно, хотя и лаконично представлены 5 выводов по работе (при том отдельных выводов по трем основным главам диссертации не было сделано).

В выводах конкретно обозначены рекомендации технологам, что можно использовать, а что нельзя для электродеструкции азокрасителей и ПАВ (токовые режимы, типы электродов, рН-среды, время экспозиции).

И все-таки желательно было бы в отдельных выводах после 3 и 4 глав указывать количественные характеристики вышесказанных параметров.

Замечания, вопросы и пожелания.

1. В цели работы лучше записать не «получение ИНФОРМАЦИИ» (сведений о предмете, явлении или процессе), а получение ЗНАНИЙ (новой информации или как сейчас говорят инновации).

2. Проводился ли анализ влияния температуры и переменного тока на электродеструкцию ПАВ и азосоединений?

3. Почему высокая скорость окисления ПАВ на ОРТА – электродах происходит при потенциалах менее положительных по сравнению с растворами, не содержащими ПАВ (пункт 3 научной новизны)?

4. Сильное химическое и физическое моделирование, связанное, с проведением экспериментов, их обработкой и анализом результатов в недостаточной мере подкреплены их математическим моделированием. Это могли быть термодинамические расчеты энтальпии, энтропии, энергии Гиббса, кинетики реакции и корреляционного анализа (воспроизводимости в параллельных опытах, адекватности, значимости коэффициентов и величины коэффициентов корреляции). Но это замечание можно рассматривать как пожелание на продолжение научных исследований в выбранном направлении, связанном с электродеструкцией органических веществ. Работа в этом смысле весьма перспективна.

5. Первая глава несколько перегружена по объему 43 страниц из 123. Это более трети всего текста. Сильный обзор современной отечественной и зарубежной литературы не подкреплен патентными источниками информации.

6. Чем объяснить пересечение потенциодинамических поляризационных кривых на PbO_2 – электрода в ненасыщенном и насыщенном фоновых растворах (рис. 3.1.3, стр.69) при потенциале $E=2В$?

7. Мелкие погрешности: в разделе апробации работы не указан год IV Международной научно-технической конференции (стр.4 автореферата) в литературном источнике под №72 нет обозначения страниц; в таблице 2.2. (стр.58) градусы Цельсия записаны неверно, слово «не плохо» написано раздельно (стр.41), а слова с атомом вместе (стр.42); при перечислении: после «во-первых» не поставлена запятая (стр.51), а «во-вторых» запятая поставлена правильно; на рис. 3.1.8а не обозначена размерность времени; не сделаны отдельные выводы после третьей и четвертой глав.

В целом, сделанные замечания ни в коей мере не умаляют результатов, полученных в представленной диссертационной работе.

По уровню актуальности, достигнутой цели за счет решения поставленных задач, научной новизны, практической ценности, связанной с обезвреживанием жидкофазных отходов, содержащих азосоединения и ПАВ, технологической и технической новизны, обеспечиваемой режимами электродеструкции азокрасителей, содержащихся в сточных водах предприятий различного профиля, и ПАВ в сточных водах гальванических цехов (машиностроение, приборостроение, авиационная, медицинская, пищевая, энергетическая, атомная, военно-космическая промышленности и др.), применения современных методов и приборов, обеспечивающих достоверность получаемых результатов, апробации материалов перед научной общественностью и публикаций работа Ефремовой Екатерины Николаевны «Электро-

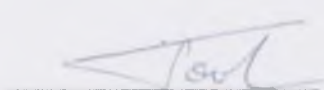
химическое обезвреживание жидкофазных отходов, содержащих азосоединения и поверхностно-активные вещества» соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 №842), предъявляемым ВАК РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук.

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.

Автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Официальный оппонент,
доктор технических наук, профессор
кафедры «Процессы и аппараты
химических и пищевых производств»
ФГБОУ ВО «Волгоградский
государственный технический
университет»
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28,
тел. (8442)24-00-76, e-mail: rector@vstu.ru
тел. (8442)24-84-40, e-mail: pahp@vstu.ru

«08» 09 2017 г.



Александр Борисович Голованчиков

Подпись Голованчикова А.Б. заверено
Ученый секретарь ФГБОУ ВО «Волгоградский
государственный технический университет»



(сербовая печать)

Старовойтова Я.М.