

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ньеин Чан Мое на тему «Повышение энергоресурсоэффективности электрохимических процессов получения неорганических веществ за счет создания новых электродных материалов», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Актуальность работы Ньеин Чан Мое заключается в разработке новых доступных анодных материалов на основе диоксида свинца PbO_2 , модифицированного добавками TiO_2 , SnO_2 и других оксидов в качестве замены дорогостоящих анодов на основе металлов платиновой группы и, в частности, ОРТА, которые могут быть эффективно использованы в низкотоковых электрохимических процессах получения неорганических веществ, включая синтез гипохлорита натрия и хлората натрия, получения гидроксида натрия и серной кислоты, а так же в процессах водоочистки методами электрофлотации и электрокоррекции рН. При этом разработанные электродные материалы должны быть просты в изготовлении, что делает их подходящими для применения в развивающихся странах, в частности в Республике Союз Мьянма.

Научная новизна результатов работы заключается в том, что впервые установлена возможность использования модифицированных электродных материалов на основе PbO_2 с добавкой TiO_2 на титановой основе в качестве анодов в процессе получения гипохлорита и хлората натрия. Показано, что использование разработанного анодного материала вместо электрода ОРТА в процессе безмембранного электролиза раствора хлорида натрия с добавкой дихромата натрия приводит к повышению значения выхода по току наиболее ценного продукта хлората натрия с 63 % до 89 % при анодной плотности тока 1 А/дм². Показана возможность использования разработанного анодного материала на основе PbO_2 с добавкой TiO_2 в процессах электрохимического мембранного обессоливания растворов сульфата натрия с получением растворов серной кислоты и гидроксида натрия, в процессах электрофлотации и электрокоррекции рН, в том числе в растворах с повышенным солесодержанием.

Теоретическая значимость работы состоит в том, что установлены закономерности формирования покрытий PbO_2 из щелочных плюмбитных электролитов, определено влияние плотности тока, температуры и состава на их морфологию, прочность и адгезию к различным подложкам. Расширены теоретические представления о поведении модифицированных электродов на основе PbO_2 в процессах синтеза неорганических веществ – гипохлорита и хлората натрия, серной кислоты и гидроксида натрия, а также в процессах электрофлотации, электрокоррекции рН и мембранного электролиза. Проведена оценка деградации электродов PbO_2 - TiO_2 в исследованных электрохимических процессах и средах, даны рекомендации по увеличению срока службы электродов и определены области их применения. Показано, что разработанный электрод демонстрирует высокую электрохимическую устойчивость в различных процессах в интервале анодных плотностей тока 1- 5 А/дм².

Практическая значимость работы заключается в том, что разработаны технологические режимы процесса осаждения анодных покрытий на основе PbO_2 с добавкой TiO_2 , обеспечивающие получение прочных и стойких покрытий, пригодных для промышленного использования, в т.ч. в процессах получения гипохлорита и хлората натрия, очистки сточных вод и мембранного обессоливания с получением серной кислоты

и щёлочи. На основании данных об устойчивости электродных материалов PbO_2-TiO_2 в процессах синтеза неорганических веществ в процессах электрофлотации, электрокоррекции pH и мембранного электролиза, стоимости получения электродных материалов и сравнения энергопотребления электрохимических процессов при использовании разработанных электродных материалов PbO_2-TiO_2 и ОРТА обоснована экономическая целесообразность применения разработанных анодных материалов в рассматриваемых электрохимических процессах.

Обоснованность и достоверность основных положений, результатов и выводов диссертации обеспечены применением современных методов исследования, направленных на оптимизацию процесса осаждения покрытий из диоксида свинца и анализ физико-химических свойств полученных покрытий, в частности методов сканирующей электронной микроскопии (JEOL 1610LV) и рентгенофлуоресцентного анализа (EDX-700) для изучения морфологии и элементного состава покрытия. Твердость, адгезионные свойства и толщину покрытий определяли с использованием микротвердомера (DuraScan-70), автоматического адгезиметра PosiTest AT-A и тринокулярного микроскопа Levenhuk MED 40T соответственно. Анодные поляризационные кривые были получены с применением потенциостата IPC-Pro. Концентрацию ионов металлов в растворе определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии, а концентрацию получаемых продуктов – методом титрования.

Результаты исследований по теме диссертации опубликованы в 16 работах, включая 4 статьи в журналах, индексируемых в международных базах научного цитирования Scopus и Chemical Abstracts, 12 тезисов докладов на конференциях. Получен 1 патент на полезную модель.

Анализ содержания работы. Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения, списка сокращений, списка литературы и одного приложения. Текст диссертации изложен на 233 страницах и включает 25 таблиц, 63 рисунка. Библиография насчитывает 190 источников.

Во введении рассмотрены области применения покрытий на основе диоксида свинца, изложены актуальность, научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования, дана общая характеристика диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования.

В первой главе рассмотрены данные о роли основных компонентов пловбитных растворов, влиянии предварительной подготовки поверхности металла перед электроосаждением и режима процесса на свойства покрытий. Проведено сравнение нерастворимых анодов, проанализированы области их применения и легирующие материалы. Рассмотрены различные области применения низкоизнашиваемого анода из диоксида свинца на титановой основе в процессах электрохимического синтеза неорганических веществ, водоочистки и водоподготовки и др; проанализированы технологические параметры электроосаждения диоксида свинца из электролитов различных типов.

Во второй главе представлено описание объектов и методов исследования. Объектами исследований являлись диоксид-свинцовые покрытия, нанесенные из пловбитного электролита на подложки из различных материалов. Описан процесс приготовления щелочных пловбитных электролитов и нанесения покрытий на основе диоксида свинца с модифицирующими композиционными добавками TiO_2 и SnO_2 и др. Представлены используемые в работе методы определения физико-химических свойств

полученных покрытий и методы определения устойчивости покрытий в условиях электрохимического процесса.

В третьей главе представлены основные экспериментальные результаты и их обсуждение. Подобраны оптимальные условия для электроосаждения PbO_2 из щелочного электролита (1 н NaOH, PbO – до насыщения): анодная плотность 1 – 3 А/дм², температура 60°C и перемешивание добавка TiO_2 (0,5–1 г/л), ВТ (PbO_2) 98 %. Модификация диоксида свинца оксидом титана (TiO_2) значительно улучшает адгезионные свойства покрытия (PbO_2 - TiO_2), обеспечивая стабильно высокие показатели адгезии (0,7-1,0 МПа) и твёрдости (369 НV). Изучены закономерности электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений цинка, меди и никеля из концентрированных растворов в электрофлотаторе с анодами на основе PbO_2 - TiO_2 . Показано, что перенапряжение анодных реакций на электроде PbO_2 - TiO_2 ниже, чем на ОРГА, что способствует повышению газонасыщения раствора. Процесс электрохимического синтеза гипохлорита и хлората натрия с анодами на основе PbO_2 - TiO_2 позволяет получить продукты с высоким ВТ и провести их разделение за счёт использования безмембранного электролиза с добавлением дихромата натрия. Выход по току $NaClO_3$ достигает 89 % (анодная плотность тока 1 А/дм²). Установлен оптимальный диапазон мембранной плотности тока для проведения электролиза процесса обессоливания раствора 120 г/л Na_2SO_4 : 1 – 3 А/дм². Средний выход по току NaOH в трёхкамерном мембранном электролизёре с мембраной МК-40Л составил около 76 % (кагодная камера), а средний выход по току H_2SO_4 на мембране МА-41 – 72% (анодная камера). Анод на основе PbO_2 с добавлением TiO_2 демонстрирует существенное преимущество в себестоимости по сравнению с ОРГА – его производство обходится почти в 10 раз дешевле. При этом энергозатраты на электроосаждение покрытия минимальны.

В заключении отмечено, что разработанные электродные материалы обладают высокой стабильностью и устойчивостью в средах с повышенным солесодержанием. В исследованных электрохимических процессах разработанные аноды на основе PbO_2 - TiO_2 могут заменить анод ОРГА, что в некоторых случаях приводит к повышению выхода целевых продуктов и экономической эффективности процессов в целом.

Несмотря на общее благоприятное впечатление от рецензируемой работы, она не лишена недостатков и при ее внимательном рассмотрении появились некоторые вопросы и замечания.

Замечания и вопросы по работе:

1. Согласно рекомендациям (ГОСТ 8.417—2002 («Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы величин»)) требуется отделять знак процента (%), (как и знаки других единиц измерения) от цифрового значения неразрывным пробелом. Те же требования относятся к знаку градуса Цельсия (°C). Его следует отделять от цифры неразрывным пробелом спереди. Это особенно важно для технической и научной документации. Данные рекомендации не соблюдены автором.

2. Диссертантом в методической части не указана повторность экспериментов, например, при установлении составов исследованных в работе покрытий PbO_2 с добавками TiO_2 , Y_2O_3 , ZrO_2 , SnO_2 и этиленгликоля (при анализе микрофотографий поверхностей, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 12, с. 94 и др.).

3. Из представленных соискателем результатов РФА следует, что добавки Y_2O_3 и ZrO_2 не входят в структуру осадка при электроосаждении PbO_2 , так как они отсутствуют в полученном покрытии; при этом частицы TiO_2 и SnO_2 входят в структуру осадка PbO_2 (табл. 4 - 6).

Хотелось бы получить более подробные пояснения - чем обусловлено такое поведение вводимых компонентов и материалов основы (нержавеющая сталь, свинец, титан) и какое влияние они оказывают на свойства формирующихся PbO_2 покрытий.

4. Измерения микротвердости материалов PbO_2 , PbO_2-TiO_2 и PbO_2-SnO_2 , как характеристики надежности и долговечности электродов в электрохимических системах (рис. 15-17), показали сѐ различия и выявили влияние TiO_2 и SnO_2 на механические свойства диоксида свинца. Увеличение твердости при добавлении TiO_2 автор связывает с механизмом дисперсионного упрочнения материала, а неравномерность профиля твердости для PbO_2/SnO_2 - со сложностью гомогенного распределения оксида олова в матрице диоксида свинца и влиянием термических процессов на микроструктуру материала.

Не совсем ясно - о каких термических процессах идет речь?

5. На рисунках и в таблицах не указан доверительный интервал (погрешность измерения). При этом, например, некоторые кривые на рисунках 19 (с.109), 20 (с.111), 24 (с.118), 55, 56 (с. 185 и др.) практически не отличаются (сливаются) или пересекаются.

Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации, которая обладает всеми необходимыми элементами: актуальностью, достоверностью, научной новизной, теоретической и практической значимостью результатов.

Текст автореферата полностью соответствует содержанию диссертации, являющейся завершенной научно-квалификационной работой, в которой получен большой объем новых данных, посвященных разработке покрытия на основе диоксида свинца, модифицированного оксидами металлов, с целью создания анодных материалов, способных заменить дорогостоящие аноды на основе металлов платиновой группы и, в частности, ОРТА (оксидно-рутениево-титановый анод) в электрохимических процессах получения неорганических веществ, включая синтез гипохлорита натрия и хлората натрия, получения гидроксида натрия и серной кислоты. Кроме того, крайне важным представляется использование и апробация разработанных электродных материалов в процессах очистки сточных вод от использованием методов электрофлотации и электрокоррекции pH.

Общее заключение по диссертационной работе. Диссертационная работа Ньсин Чан Мое на тему «Повышение энергоресурсоэффективности электрохимических процессов получения неорганических веществ за счет создания новых электродных материалов» представляет собой завершенное научное исследование, обладающее научной новизной, теоретической и практической значимостью, выполненное на высоком уровне по актуальной теме, связанной с повышением энергоресурсоэффективности электрохимических процессов получения неорганических веществ за счет создания новых электродных материалов на основе диоксида свинца.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии в части: п. 3. Электрохимические, химические, физические и комбинированные методы обработки поверхностных материалов и нанесения покрытий. Гальванопластика и гальваностегия; п. 4. Технология электрохимического синтеза органических и неорганических веществ, электролиза, электрорафинирования и электроэкстракции. Электромембранные и электрофорезные

технологии; п. 8. Экологические вопросы коррозии, противокоррозионных и электрохимических технологий. Очистка, регенерация, обезвреживание и утилизация отходов электрохимических производств и использование противокоррозионной техники. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертационное исследование Ньин Чан Мое отвечает требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора РХТУ имени Д.И. Менделеева от 14.09.2023 г. № 103 ОД. Автор исследования, Ньин Чан Мое, заслуживает присуждения искомой учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Официальный оппонент:

профессор кафедры «Экология и
техносферная безопасность» института
урбанистики, архитектуры и строительства
СГТУ имени Гагарина Ю.А.,
доктор химических наук (02.00.05 –
электрохимия (химические науки)),
профессор, Почетный работник ВПО РФ

13 мая 2026 г.

 / Ольшанская Любовь Николаевна

Подпись Ольшанской Л.Н. удостоверяю
Ученый секретарь Ученого совета
СГТУ имени Гагарина Ю.А.



 Поталова А.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», 410054, Саратовская область, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77, тел.: +7 (8452) 99-85-30 e-mail: sstu_office@sstu.ru