

ВІДГУК

офіційного опонента Нефедова Володимира Георгійовича
на дисертаційну роботу Рутковської Катерини Сергіївни
«Електрохімічний синтез гіпохлориту натрію з деполяризацією катодного процесу»,

представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії
за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія

Актуальність теми

В сучасному світі, через постійні проблеми викликані вірусним та мікробним зараженням людей, тварин, води, продуктів харчування є значний та постійний попит на високоефективні розчини для дезінфекції, знезараження, дезактивації, дезодорування. Однією з таких речовин є водний розчин натрію гіпохлориту одержаний в бездіафрагмових електрохімічних генераторах, безпосередньо на місці споживання. Недоліком таких генераторів є низька концентрацію натрію гіпохлориту (8...12 г/дм³) при доволі високих питомих витратах натрію хлориду. Тому дисертаційна робота Рутковської К.С., що присвячена вирішенню актуальної науково-технічної задачі – удосконалення електрохімічного синтезу натрію гіпохлориту з метою підвищення концентрації водних розчинів натрію гіпохлориту за рахунок деполяризації катодного процесу є актуальною.

Деполяризація катодного процесу знайшла широке застосування в багатьох електрохімічних технологіях, але найбільш повно вона була реалізована для електрохімічного відновлення кисню до водню пероксиду. Ідеєю даної дисертаційної роботи було дослідити можливість застосування деполяризації катодного процесу при електрохімічному синтезі натрію гіпохлориту киснем повітря для гальмування відновлення гіпохлорит-іонів на катоді.

Тема пов'язана з виконанням науково-дослідних робіт кафедри «Технічна електрохімія» НТУ «ХПІ», зокрема НДР №0116U000871 «Дослідження кінетики електродних процесів в технічній електрохімії»; НДР №0118U002335 «Дослідження кінетики електродних процесів в електрохімічних перетвореннях».

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертаційній роботі.

Положення та висновки, наведені в дисертаційній роботі Рутковської К.С., в достатній мірі обґрунтовані як з наукового, так і з технічного поглядів. Обґрунтованість отриманих у роботі наукових положень, висновків і рекомендацій базується на використанні теоретичного прогнозування умов перебігу суміщених катодних процесів при електрохімічному синтезі натрію гіпохлориту в умовах застосування газодифузійного катода.

Обґрунтованість отриманих у роботі наукових положень, висновків і рекомендацій підтверджується актами промислових випробувань розроблених технологічних показників та використання результатів дисертаційної роботи у навчальному процесі кафедри технічної електрохімії НТУ "ХПІ" для навчання аспірантів спеціальності 161 "Хімічні технології та інженерія", які наведені в дисертаційній роботі.

Достовірність результатів досліджень.

Достовірність результатів теоретичних досліджень підтверджується результатами відповідних експериментальних досліджень.

До основних нових наукових результатів дисертації слід віднести наступне:

– теоретично обґрунтована та експериментально доведена можливість керування суміщеними катодними процесами у водних розчинах NaCl та NaClO за рахунок деполяризації катода киснем повітря;

– при застосуванні газодифузійного режиму роботи катода до потенціалів $-0,7...-0,8$ В перебігає єдиний можливий процес відновлення кисню, при більш негативних потенціалах відновлення кисню перебігає з граничною густиною струму суміщено з виділенням водню. При відсутності деполяризації катода додавання гідроксид-іонів до розчину хлоридів призводить до збільшення граничної густини струму відновлення кисню 4 до 8 mA/cm^2 , а при застосуванні газодифузійного режиму роботи катода гранична густина струму складає 9,8 mA/cm^2 і не змінюється при підключенні електроліту. Це вказує, що кисень повітря витісняє гідроксид-іони з прикатодного шару. Аналогічно гідроксид-іонам з прикатодного шару витісняються і гіпохлорит-іони;

– що за механізмом відновленні кисню повітря досліджувані катодні матеріали можна поділити на дві групи. Відновлення кисню до гідроксид-іону перебігає: в одну стадію на: 08X18H10T, Co-Mo, MnO₂, RuO₂, Co₂O₃; в дві стадії, через утворення та розклад пероксидів на: Co, Co-Mo-TiO₂.

Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.

Значимість отриманих результатів для практичного використання полягає: у розроблених технологічних показниках електрохімічного синтезу натрію гіпохлориту з деполяризацією катодного процесу киснем повітря та запропонованій конструкції газодифузійного катоду.

Практична цінність полягає у використанні результатів досліджень в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» (м. Харків) в навчальному процесі кафедри «Технічна електрохімія» для навчання студентів та аспірантів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях.

Результати дисертаційної роботи опубліковано у 18 наукових працях, з яких: 3 статті у наукових фахових виданнях України, 11 – у матеріалах конференцій, 3 – у колективних монографіях, 1 стаття – у закордонному періодичному фаховому виданні.

Участь здобувача у роботах, що опубліковані у співавторстві зазначена у дисертаційній роботі.

За темою дисертації зараховано 7 публікацій: 3 статті у наукових фахових виданнях України, 3 – у колективних монографіях, 1 стаття – у закордонному періодичному фаховому виданні.

Опубліковані матеріали повністю відображають зміст дисертації та відповідають вимогам пункту 11 Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. № 167.

Оцінка змісту дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Рутковської К.С. складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел, 3 додатків.

У вступі обґрунтовано актуальність дисертації, сформульовано її мету і задачі, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження. Висвітлено її наукову новизну та практичну цінність.

Перший розділ присвячено комплексному аналізу науково-технічної інформації щодо теоретичних основ електрохімічного синтезу натрію гіпохлориту та проблем практичної реалізації, механізму та кінетики відновлення кисню, аналізу електродних матеріалів для відновлення кисню та конструкції газодифузійного електроду. За результатами аналізу було сформульовано задачі дослідження.

У другому розділі дисертації наведено перелік реактивів та матеріалів, які було використано під час виконання досліджень, методики проведення експериментальних досліджень та аналізів одержаних речовин. Наведена конструкція газодифузійного катоду та методики нанесення активуючого покриття.

У третьому розділі досліджено кінетичні закономірності перебігу суміщених катодних процесів в умовах деполяризації та без неї. Встановлено вплив на перебіг суміщених процесів додавання у вихідний хлоридний розчин гідроксид- та гіпохлорит-іонів. Встановлено, що деполяризація катоду киснем повітря призводить до витіснення гідроксид- та гіпохлорит-іонів з прикатодного шару і, відповідно, мінімізує їх участь у катодних процесах. Досліджено вплив матеріалу електроду на катодні поляризаційні залежності у водному розчині NaCl та NaClO без та з подачею повітря. Встановлено, що за механізмом відновлення кисню повітря досліджувані катодні матеріали можна поділити на дві групи. Відновлення кисню до гідроксид-іону перебігає: в одну стадію на: 08X18H10T, Co-Mo, MnO₂, RuO₂, Co₂O₃; в дві стадії, через утворення та розклад пероксидів на: Co, Co-Mo-TiO₂

У четвертому розділі обґрунтовані технологічні показники електрохімічного синтезу натрію гіпохлориту з деполяризацією катодного процесу: розчин 3 моль/дм³ NaCl, $j = 0,075$ А/см², T = 290 К. Синтезований в цих умовах розчин NaClO мав концентрацію понад 38 г/л при середньому ВС_{NaClO} 58 %. Розроблена конструкція газодифузійного катоду (сітчастий струмопідвод 08X18H10T з каталітичним покриттям MnO₂; диспергатор з поруватого поліетилену) та експериментального електроду для електрохімічного синтезу натрію гіпохлориту. Проведені балансові дослідження під час електрохімічного синтезу

натрію гіпохлориту, із застосуванням активованого катода при відсутності газодифузійного режиму і з використанням подачі повітря через газодифузійний катод, підтвердили ефективність запропонованої розробки.

Висновки до розділів та за результатами роботи сформульовані чітко та відповідають змісту дисертаційної роботи.

Список використаних джерел із 164 найменувань досить повний і включає вітчизняні та зарубіжні публікації.

Анотація відображає основний зміст дисертації та достатньо повно розкриває наукові результати та практичну цінність роботи.

Академічна доброчесність

Порушень академічної доброчесності в дисертації та наукових публікаціях, у яких висвітлені основні наукові результати дисертації, не виявлено.

По дисертаційній роботі можна зробити наступні зауваження:

1. В дисертації дуже багато помилок, її важко читати
2. Як концентрація активного хлору у 100% хлориде літію може бути 121,6% (стор.11)
3. Анодні реакції в дисертації записані не за правилами
4. На рис.1.3. не вказано відновлення розчиненого кисню до ОН-іонів.
5. Реакцію (1.25) неправильно записано
6. З таблиці 1.2 не представлено, ні збільшення виходу за струмом гіпохлориту, ні його концентрації (стор.31), як це вказано у тексті
7. Назва розділу «Конструкція та принцип роботи газодифузійного електрода» відповідає розділу 1, де вже описані конструкція та принцип роботи газодифузійного електрода
8. Не підписано криві 1-3 на рис.3.2.
9. На стор.63 написано: «при потенціалах, за яких починається відновлення кисню, знижується вихід за струмом відновлення кисню», що є протиріччям.
10. Чим зумовлені негативні значення густин струму в табл. 3.2 та 3.3 та на графіках розділу 3?
11. За якої температури проводилося нанесення каталізатора MnO₂ (У таблиці 4.1 вказана 293-298К)?

12. На рис. 4.4 (стор. 99) не підписані криві.

13. Після рис. 4.4 слідує рис. 4.3, криві не підписані.

Вказані недоліки не впливають на загальну позитивну оцінку виконаної роботи. Дисертація є актуальною і має наукову цінність та практичну значущість.

ВИСНОВОК

Дисертаційна робота Рутковської Катерини Сергіївни «Електрохімічний синтез гіпохлориту натрію з деполяризацією катодного процесу» за своїм змістом відповідає спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія. Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, яка розв'язує важливу науково-прикладну задачу – удосконалення електрохімічного синтезу гіпохлориту натрію за рахунок підвищення концентрації і виходу за струмом NaClO та зниження питомих витрат електроенергії.

Дисертаційна робота відповідає вимогам пунктів 10, 11, 12 Порядку проведення експерименту з присудження ступеня доктора філософії, Затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 6 березня 2019 р. № 167, а здобувач Рутковська Катерина Сергіївна, заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

Офіційний опонент

старший науковий співробітник науково-дослідної частини, ДВНЗ УДХТУ, д.т.н., проф.

14.01.2022

НЕФЕДОВ В.Г.

Підпис Нефедова В.Г. засвідчую

Вчений секретар ДВНЗ УДХТУ, к.т.н.



Руднева Л.Л