

Отзыв

**официального оппонента на диссертационную работу Агеенко Егора Игоревича
«Влияние полиакриламидных флокулянтов на электрохимические процессы»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4. Физическая химия**

1 Актуальность темы исследования

Электрохимические процессы широко используются при решении научных, технологических, экологических проблем в различных отраслях. Получаемые результаты определяются совокупностью теоретических представлений об изучаемом объекте, используемыми методами, оборудованием. Исследование электрохимических процессов, направленных на достижение требуемых свойств получаемых изделий, повышение экономичности и экологичности производства, как правило, связано с поиском состава электролита, соответствующим ему режимом электролиза. Большое внимание при этом уделяется добавкам поверхностно-активных веществ, оказывающих влияние на механизм, кинетику процесса и, соответственно, на получаемый результат. Известно достаточно большое количество научных работ в этом направлении, среди которых следует выделить обобщающий труд Лошкарёва М.А.. Однако вопросу действия высокомолекулярных ПАВ, используемых в гидрометаллургических производствах, уделено мало внимания, тогда как их присутствие в рабочих электролитах оказывает значительное влияние на используемые электрохимические процессы. Диссертационное исследование Агеенко Е.И., направленное на изучение данной проблемы является актуальным. Было поддержано грантом Фонда поддержки молодых учёных ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет».

2 Научная новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

В работе представлен ряд новых результатов, имеющих теоретическое значение, а именно:

- установлено влияние неионогенного, катионного, анионного флокулянтов на основе полиакриламида на кинетику и механизм процессов на границе раздела фаз электрод-электролит при электровосстановлении водорода из кислой среды и электроосаждении цинка из нейтральной среды. Показано, что адсорбционные процессы в присутствии используемых флокулянтов подчиняются изотерме Тёмкина;

- впервые определено влияние природы полиакриламидных флокулянтов на кинетику контактного обмена катионов кадмия с цинком при использовании цинкового порошка. Показано воздействие концентрации ПАВ, температуры раствора на скорость цементации, состав, форму и морфологию образующегося осадка;

- выявлено воздействие присутствующих в растворе высокомолекулярных ПАВ на основе полиакриламидных флокулянтов на результаты анализа ионов тяжёлых металлов методом инверсионной вольтамперометрии

3 Практическая значимость работы

Диссертационное исследование имеет практическое значение, так как полученные данные по обоснованию выбора флокулянта, его концентрации позволят повысить

эффективность электрохимических процессов, используемых в гидрометаллургии цинка. Полученные экспериментальные результаты представляют интерес для научных сотрудников, технологов, занимающихся вопросами повышения эффективности электрохимических процессов. Могут быть использованы при подготовке студентов, аспирантов химико-технологических вузов при рассмотрении адсорбционных процессов на границе раздела фаз.

4 Достоверность и обоснованность результатов исследования

Достоверность результатов исследования подтверждается использованием комплекса апробированных современных экспериментальных физико-химических, электрохимических и физических методов исследования, проведенной статистической обработкой полученных результатов. Обоснованность результатов диссертации обусловлена соответствием полученных зависимостей основным научным положениям, разработанным ведущими учеными в изучаемой области, положительной апробацией результатов работы на 3-х научных Всероссийских и международных конференциях.

5 Содержание диссертации

Представленная диссертация Агеенко Егора Игоревича выполнена на кафедре аналитической и физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет». Диссертация состоит из введения, 3-х глав, заключения, списка литературы из 157 отечественных и зарубежных источников. Работа изложена на 123 страницах машинописного текста, имеет 34 рисунка, 12 таблиц.

Во **введении** дано обоснование актуальности темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Анализ литературных данных, представленный в **первой** главе, позволил автору выявить вопросы, связанные с особенностями поведения ПАВ в электрохимических процессах, недостаточную изученность применения высокомолекулярных добавок, сформулировать цель и задачи исследования.

Во **второй** главе представлены методы и методики, используемые автором для решения поставленных задач. Проведён тщательный анализ используемых флокулянтов: состав, молекулярные массы, соотношение неионогенных и ионогенных звеньев, представлены структурные формулы веществ. Использованы инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, вискозиметрия, титриметрия, метод капиллярного электрофореза, атомно-эмиссионная спектроскопия. Представлены электрохимические методы исследования, методики обработки экспериментальных результатов применительно к изучаемым задачам. Рассмотрены модели адсорбционных процессов: изотермы адсорбции Лэнгмюра, Тёмкина, Фрумкина, Фрейндлиха, Флори-Хаггинса. Приведена методика изучения влияния высокомолекулярных ПАВ на цементацию кадмия с помощью цинкового порошка (расчёт кинетических и термодинамических параметров процесса), состав продуктов цементации. Представлена методика оценки влияния высокомолекулярных ПАВ на анализ содержания ионов тяжёлых металлов методом инверсионной вольтамперометрии.

Третья глава состоит из 3-х разделов. В **разделе 3.1** представлены результаты по влиянию полиакриламидных флокулянтов на процессы электровосстановления ионов

водорода из кислого раствора и электроосаждения цинка из водного электролита. Используя экспериментально полученные электрохимические поляризационные кривые для указанных процессов на цинковом электроде, автор рассчитал плотности тока обмена, показал зависимость данной характеристики от природы исследуемых добавок ПАВ их концентраций и использовал её для анализа модели адсорбционных процессов на границе раздела фаз. Установлено, что наиболее вероятно реализуется изотерма Тёмкина как в случае электровосстановления водорода, так и при электроосаждении цинка из изучаемых электролитов. Автором показано, что влияние флокулянтов на скорость электроосаждения цинка процесса можно расположить следующим образом: неионогенный < анионный < катионный, на электровосстановление водорода флокуляты по ингибирующей способности распределяются: неионогенный < катионный < анионный. **В разделе 3.2** представлены результаты исследования кинетики процесса контактного вытеснения кадмия из изучаемых растворов при использовании цинкового порошка. Показано, что наличие высокомолекулярных ПАВ снижает скорость и степень процесса цементации, что обусловлено адсорбционными процессами на границе раздела фаз. Большой ингибирующий эффект наблюдается в присутствии неионогенного флокулянта. Автором показано влияние природы флокулянта на состав и морфологию осаждаемого кадмиевого осадка, что, вероятно, определяется структурой используемых добавок. Изучена кинетика процесса цементации, рассчитана кажущаяся энергия активации процесса. Автором делается вывод об изменении режима цементации со смешанного на кинетический на этапе активного контактного обмена. **В разделе 3.3** рассматривается влияние исследуемых высокомолекулярных ПАВ на точность анализа содержания ионов тяжёлых металлов (цинка, кадмия, свинца) методом инверсионной вольтамперометрии. Показано, что погрешность измерений увеличилась до 10% по сравнению с 3% погрешности при проведении процесса в отсутствии флокулянтов.

Каждый из разделов главы 3 заканчивается выводами.

В заключении представлены обобщённые выводы по диссертационному исследованию.

Диссертационная работа структурирована, хорошо оформлена. Содержание диссертации, полученные результаты соответствуют поставленной цели и сформулированным задачам, раскрывают пути их достижения. Тема диссертации, её содержание соответствуют заявленной научной специальности 1.4.4. Физическая химия, химической отрасли науки, областям исследования **паспорта специальности**: пунктам 3, 6, 7, 9.

Содержание автореферата соответствует основным результатам и выводам диссертации.

Результаты диссертации опубликованы в 11 научных работах, в том числе в 8 статьях в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК, и зарубежных изданиях, индексируемых в научных базах Scopus и Web of Science и в 3 тезисах докладов, представленных на конференциях различного уровня.

По диссертации имеются вопросы и замечания:

1. Нет обоснования составов растворов для изучения кинетики выделения водорода и электролиза цинка, катодной плотности тока. Происходит ли изменение pH раствора при

введении ПАВ и повышении его концентрации? На стр.78 указано протонирование добавок ПАВ, но нет данных по pH раствора.

2. В работе не приведены графические зависимости перенапряжения процессов электровосстановления ионов водорода и электроосаждения цинка от логарифма плотности тока, на основании которых определялись константы «а» и «в» уравнения Тафеля и производился расчёт плотности тока обмена (табл.4) ? О каком диапазоне перенапряжения водорода идёт речь, когда говорится «...области малых перенапряжений» (см стр. 79, 84) для расчёта плотности тока обмена? Нет характеристики влияния природы флокулянта и его концентрации на величину плотности тока обмена. А это «ключевая» характеристика для последующих расчётов. Величины плотностей тока обмена для изучаемых процессов значительно больше имеющихся литературных данных (см «Электрохимия» Авторы ДамаскинБ.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.). С чем это связано?

3. С чем связано различное действие флокулянтов на кинетику электрохимических процессов при поляризации цинкового электрода в растворах, приведённых в разделах 3.1.1 и 3.1.2?). Вами обоснованы структурные формулы используемых ПАВ, но почему-то Вы их практически не используете при обработке экспериментальных результатов, например, для характеристики изотерм адсорбции?

4. Рис.19 стр.81 Поясните зависимость степени заполнения поверхности электрода от концентрации неионогенного и катионного флокулянтов.

5. На стр.80 указано, что «повышение перенапряжения выделения водорода связано с адсорбционной способностью флокулянтов». Для какого диапазона плотностей тока и почему? (рис .22)

6. В разделе 3.2 на стр. 96 написано, что добавка катионного флокулянта катализирует реакцию выделения водорода. Поясните, пожалуйста. Как это соотносится с данными рис. 22?

7. Какое количество цинкового порошка на единицу объёма использовалось при проведении цементации? Есть ли связь между количеством цинка, содержанием флокулянта, его природой и степенью цементации?

8. В заключении в пункте 1 вывод о снижении энергетических затрат при увеличении перенапряжении процесса вызывает сомнение.

9. В работе имеются ошибки стр. 6,9, 34, 38,39, 44,48,57, 58.

Некоторые недочёты при оформлении списка литературы в соответствии с требованиями ГОСТ: поз. 2, 5, 7, 10, 99, 112.

Есть замечание по формулировке цели работы: Вы пишете «степень влияния...». В заключении нет акцента на степень влияния флокулянтов.

Отмеченные замечания и вопросы носят дискуссионный характер, не затрагивают существа теоретических и практических результатов работы, не снижают её ценности как научного исследования.

6 Заключение

Диссертация Агеенко Егора Игоревича на тему «Влияние полиакриламидных флокулянтов на электрохимические процессы», выполнена на достаточно высоком научном уровне, является завершённой научно-квалификационной работой, в которой изучена роль высокомолекулярных ПАВ на основе полиакриламида при протекании электрохимических процессов: электроосаждения цинка, цементации с применением

цинкового порошка, при проведении инверсионного вольтамперометрического анализа. Работа имеет теоретическое и практическое значение. Диссертация Агеенко Егора Игоревича соответствует критериям пп. 9-11, 13, 14 Положения о присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Агеенко Егор Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент, доктор технических наук
(диссертация по специальности 02.00.05- Электрохимия),
профессор, профессор кафедры «Технология и оборудование
химических, нефтегазовых и пищевых производств»
Энгельсского технологического института (филиал)
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Саратовский государственный технический
университет имени Гагарина Ю.А.»



Соловьева Нина Дмитриевна

10.09.25

Подпись профессора д.т.н. Соловьевой Н.Д. заверяю:

Учёный секретарь Учёного совета СГТУ имени Гагарина Ю.А.



Потапова Анжелика Владимировна

413100, г. Энгельс Саратовской обл., площадь Свободы, 17

Телефон 89093409409

E-mail: tepeti@mail.ru