

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе и
инновационной деятельности
ФГБОУ ВО «Южно-Российский
государственный политехнический
университет (НПИ) имени М.И. Платова»,
кандидат технических наук, доцент
Владимир Сергеевич Пузин



2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу
Носовой Елены Николаевны на тему «Влияние реакций протонирования
анионов слабых кислот на кинетику процесса биполярного электродиализа
ацетат и карбонат содержащих растворов», представленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.4.6. Электрохимия

Актуальность темы диссертации

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена потребностью в создании эффективных методов переработки многокомпонентных сточных вод промышленного, сельскохозяйственного или городского происхождения, которые часто содержат ценные компоненты, такие как ионы тяжелых металлов, органические кислоты и их соли. Использование биполярного электродиализа позволяет проводить регенерацию кислот и щелочей из соответствующих солей. Новые возможности для высокоселективного разделения ионов появляются при использовании многослойных ионообменных мембран (биполярных и асимметричных биполярных мембран), которые нашли применение для процессов реакционного разделения.

Совмещение стадий химической реакции и мембранного разделения в процессе электродиализа позволяет преодолеть ограничения, связанные с термодинамическим равновесием в традиционных процессах. Однако влияние химических реакций в объеме раствора на транспортные характеристики мембран и кинетику электродиализа изучено недостаточно. Решение этой задачи открывает возможности для создания новых технологий конверсии

солей слабых кислот в ценные продукты, такие как чистые органические кислоты и щёлочи, что имеет важное значение для химической промышленности и смежных отраслей.

В данном контексте работа Носовой Е.Н. является актуальной и направлена на теоретическое и экспериментальное изучение процессов биполярного электродиализа, осложненного химическими реакциями протонирования анионов слабых электролитов, что будет способствовать развитию технологий селективного разделения и конверсии ионов в сложных многокомпонентных системах.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Носовой Елены Николаевны выполнена на кафедре физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет».

Представленная диссертационная работа состоит из списка обозначений и сокращений, содержания, введения, 4 глав, заключения, списка использованной литературы. Работа изложена на 117 страницах машинописного текста, включая 8 таблиц, 29 рисунков и 169 литературных источника, из которых около 75 % – в зарубежных изданиях, около 50 % процитированных источников – опубликованы за последние 10 лет.

Диссертационная работа Носовой Елены Николаевны представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, посвящённую теоретическому и экспериментальному изучению электродиализных процессов, осложнённых протеканием химических реакций протонирования анионов слабых электролитов.

Оценка новизны и достоверности полученных результатов

Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые результаты, наиболее значимые из которых:

- Разработка и верификация усовершенствованной математической модели процесса биполярного электродиализа, которая, в отличие от известных аналогов, учитывает совместное протекание электромембранного переноса, химической реакции протонирования в объёме раствора и конкурентного транспорта ионов H^+ и Na^+ через катионообменную мембрану. Модель адекватно описывает кинетику изменения pH и концентраций компонентов, включая режим высоких степеней конверсии ацетата натрия в уксусную кислоту. Экспериментально и теоретически доказано, что полная конверсия соли слабого электролита в кислоту в системе биполярного электродиализа лимитируется конкурентным переносом несвязанных протонов через катионообменную мембрану.

- Установлены новые закономерности влияния природы слабых электролитов на электропроводность ионообменных мембран. Показано, что в растворах карбоновых кислот электропроводность анионообменных мембран определяется исключительно гелевой фазой и не зависит от концентрации внешнего раствора, а её рост при разбавлении связан с увеличением степени диссоциации кислоты в межгелевом растворе.

- Предложены пути для преодоления низкой электропроводности растворов слабых электролитов при их электродиализной переработке. Уменьшение межмембранного расстояния привело к снижению энергозатрат на проведение процесса электродиализа ацетата натрия. Введение фонового электролита позволило достичь полной конверсии ацетата натрия в уксусную кислоту за счет поддержания высокой проводимости системы. Применение асимметричных биполярных мембран, позволило впервые провести процесс электродиализа в режиме «реакционного разделения». Подход сочетает селективный транспорт ионов сильного электролита через асимметричные биполярные мембраны и барьерный эффект для ионов слабого электролита, обеспечиваемый их протонированием вблизи поверхности мембраны.

- Показано, что химическое связывание протонов анионами слабой угольной кислоты в кислотной камере БПЭД-аппарата позволяет интенсифицировать процесс получения концентрированных щелочей. Удаление угольной кислоты в виде CO_2 предотвращает накопление кислоты в камере, снижает диффузионный поток через биполярную мембрану и, как следствие, позволяет увеличить концентрацию получаемого гидроксида и повысить его чистоту.

Значимость полученных результатов

Полученные в диссертационной работе результаты вносят существенный вклад в развитие теоретических основ мембранной электрохимии и открывают новые перспективы для создания мембранных технологий переработки многокомпонентных смесей, совмещающих стадии химической реакции и разделения веществ.

Научная ценность работы заключается в углублении фундаментальных представлений о закономерностях переноса ионов и сопряжённых химических реакций в электромембранных системах. Получены новые знания о поведении ионообменных мембран в растворах слабых электролитов, механизмах влияния реакций протонирования на селективность мембран и характеристики электрохимических процессов. Разработанная математическая модель вносит вклад в теорию моделирования электромембранных процессов.

Теоретическая значимость диссертационной работы состоит в развитии методологии исследования и прогнозирования процессов электродиализа, осложнённых химическими реакциями. Полученные результаты и модель позволяют анализировать и оптимизировать работу мембранных аппаратов для систем, содержащих слабые электролиты, что расширяет теоретическую базу мембранной электрохимии.

Практическая значимость заключается в том, что результаты работы позволяют разрабатывать эффективные подходы к получению слабых органических кислот (уксусной, лимонной и др.) из их солей, выделения органических кислот из смесей с минеральными компонентами, а также производства высокочистых щелочей из карбонатных растворов. Предложенные решения (использование тонких камер, введение фонового электролита, применение асимметричных биполярных мембран) могут быть непосредственно использованы для интенсификации и оптимизации существующих и создания новых электромембранных процессов.

Обоснованность и достоверность научных результатов подтверждается большим объемом проведенных экспериментальных исследований, применением стандартных методик и комплекса современных методов исследования электрохимических свойств ионообменных мембран и их селективности в процессе разделения смешанного раствора. Полученные результаты хорошо воспроизводимы и не противоречат литературным данным.

Результаты диссертации достаточно полно изложены в 15 печатных работах, в том числе основные результаты в 4 статьях в изданиях, входящих в перечень ВАК Минобрнауки России, и в периодических изданиях, индексируемых в международных базах цитирования (Web of Science и Scopus), и многократно обсуждались на международных и всероссийских конференциях.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты исследования, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы в организациях, занимающихся изучением мембранных систем: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, ФГБУН Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, ФГАОУ

ВО «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина».

Вопросы и замечания по диссертационной работе

Квалификационная работа Носовой Елены Николаевны производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже замечаний:

- п. 3.4.3: утверждение, что "электропроводность АОМ не изменяется при увеличении концентрации внешнего раствора карбоновой кислоты", выглядит слишком категоричным. Более корректно было бы сказать "изменяется незначительно" или "слабо зависит";

- отсутствует обоснование выбора в качестве рабочего режима работы электродиализаторов циркуляционного режима, тогда как в практическом электродиализе наиболее часто реализуются проточные режимы;

- п. 3.5.: Показано снижение энергозатрат при уменьшении межмембранного расстояния. Однако анализ энергозатрат неполный. При использовании тонких каналов (0.5 мм) резко возрастают затраты на прокачку растворов. Необходимо привести суммарные удельные энергозатраты = (энергия на перенос ионов) + (энергия на прокачку). Это позволит найти технологически и экономически оптимальную толщину камеры, а не просто минимально возможную;

- глава 4: утверждение "использование в качестве сырья соли угольной кислоты, увеличивает концентрацию получаемой щелочи в 2 раза" (рис. 26), требует уточнения. На графике видно, что это справедливо только на определенном отрезке времени (после ~150 мин). В начальный период разница не столь значительна. Более корректно говорить о возможности достижения в 2 раза более высокой конечной концентрации;

- глава 4: приведены данные по выходам по току, но отсутствует сравнение удельных энергозатрат на получение щелочи из карбонатов и сульфатов. Это важная практическая характеристика. Как сравниваются удельные энергозатраты для процессов конверсии карбонатов и сульфатов при сопоставимых условиях? Является ли процесс с карбонатами не только более эффективным по выходу по току продукта, но и более энергетически выгодным?

- в Заключение или в разделе "Практическая значимость" было бы целесообразно кратко обсудить потенциальные преимущества предложенных процессов (например, биполярный электродиализ с реакционным разделением) по сравнению с традиционными методами выделения слабых кислот (реакционная экстракция, дистилляция) с точки зрения энергозатрат,

чистоты продукта и экологичности. Это усилило бы практическую значимость работы.

Имеются некоторые замечания к оформлению диссертации:

- стр. 28, рис. 4: в подрисуночной подписи отсутствует библиографическая ссылка на первоисточник;
- в разделе 2.2.3 «Исследование вольтамперных характеристик» нумерация формул сбита. Уравнение (12) повторяется, необходимо скорректировать нумерацию;
- стр. 84 не снято выделение фрагмента текста (c_A).

Сделанные выше замечания не снижают общей высокой оценки и научной ценности результатов и не подвергают сомнению выводы представленной диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Носовой Е.Н. на тему «Влияние реакций протонирования анионов слабых кислот на кинетику процесса биполярного электродиализа ацетат и карбонат содержащих растворов» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной научной задачи по установлению закономерностей влияния реакций протонирования-депротонирования анионов слабых кислот на кинетику и селективность процесса биполярного электродиализа при использовании биполярных и асимметричных биполярных мембран, имеющей существенное значение для электродиализа, и, в более общем плане, для электрохимии. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы. Автореферат и публикации полно и правильно отражают основное содержание диссертации. Диссертационная работа соответствует направлениям исследований паспорта специальности 1.4.6. Электрохимия:

— п. 1. «Термодинамические и транспортные свойства жидких и твердых ионпроводящих систем, электрон- и/или ион-проводящих полимеров, интеркаляционных соединений, электроактивных неорганических, органических и композитных материалов»;

— п. 5. «Механистические и молекулярные аспекты многостадийных электрохимических процессов с участием неорганических, металлоорганических и органических веществ; синтетические приложения. Транспортные явления в жидких и твердых средах; диффузионный, миграционный и конвективный перенос; вынужденная и естественная конвекции; стационарные и переменного-токовые процессы; смешанный транспортно-кинетический режим протекания процессов; макро- и

