

ОТЗЫВ

**официального оппонента 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 диссертационной работы обусловлена потребностью в разработке эффективных методов переработки многокомпонентных растворов, содержащих ценные компоненты в виде солей органических и неорганических кислот. Особый интерес представляет использование электромембранных процессов, позволяющих совмещать стадии разделения и химической реакции веществ в одном аппарате.

Современное состояние проблемы характеризуется недостаточной изученностью влияния химических реакций протонирования-депротонирования на транспортные характеристики мембран и кинетику электродиализных процессов. Решение этой фундаментальной задачи создает основу для разработки новых процессов конверсии солей слабых кислот в ценные продукты, включая чистые органические кислоты и щёлочи, что имеет важное значение для химической промышленности и мембранной электрохимии.

В данном контексте работа Носовой Е.Н. является актуальной и направлена на теоретическое и экспериментальное изучение процессов биполярного электродиализа, осложненных химическими реакциями протонирования анионов слабых электролитов, что способствует развитию технологий селективного разделения и конверсии ионов из сложных многокомпонентных систем.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Носовой Е.Н. по структуре и содержанию полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она 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.

Во **введении** изложена актуальность темы исследования, определены цель и основные задачи работы, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость, приведены сведения о личном вкладе автора и

достоверности полученных результатов, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен литературный обзор по тематике диссертационного исследования. Подробно рассмотрены современные представления о механизмах реакций протонирования-депротонирования на границе мембрана-раствор и в объеме раствора. Проанализированы физико-химические свойства ионообменных мембран в контакте с растворами, содержащими анионы слабых кислот и амфолиты, а также существующие транспортно-структурные модели для их описания. Проанализированы принципы работы и применения биполярных и асимметричных биполярных мембран, в том числе для задач реакционного разделения и конверсии солей в кислоты и основания. На основе критического анализа литературных данных выявлены недостаточно изученные аспекты, в частности, влияние химических реакций в объеме раствора на транспортно-структурные характеристики мембран и кинетику процесса электродиализа в целом, что определяет актуальность и направление проведенного исследования.

Во второй главе дана характеристика используемых гетерогенных ионообменных мембран (МК-40, МА-41, Ralex CM, Ralex AMH) и биполярных мембран, включая полученные автором асимметричные биполярные мембраны ВМ-а и ВМ-ас. Подробно описаны методы исследования ключевых транспортно-структурных параметров: электропроводности, диффузионной проницаемости и вольтамперных характеристик. Представлены методики расчета параметров на основе микрогетерогенной и расширенной трехпроводной моделей. Детально охарактеризованы схемы и условия проведения экспериментов в различных конфигурациях мембранных пакетов электродиализных аппаратов, а также методы аналитического контроля состава растворов, включая потенциометрическое титрование и ионную хроматографию.

Третья глава посвящена исследованию процесса биполярного электродиализа, осложнённого химической реакцией протонирования ацетат-аниона. В рамках главы была разработана и верифицирована кинетическая модель, учитывающая конкурентный перенос ионов натрия и водорода через катионообменную мембрану. Экспериментально изучены транспортно-структурные параметры ионообменных мембран в растворах солей и карбоновых кислот, выявившие отличия в их электропроводности в растворах сильных и слабых электролитов. Установлено, что уменьшение межмембранного расстояния в камере обессоливания позволяет снизить энергозатраты процесса электродиализа уксусной кислоты. Показано, что введение фонового электролита позволяет достичь 100% конверсии ацетата

натрия, а использование асимметричной биполярной мембраны в смешанном режиме позволяет осуществить эффективное разделение смеси сильного и слабого электролитов.

Четвертая глава диссертации посвящена практическому применению выявленных закономерностей для получения гидроксидов щелочных металлов методом биполярного электролиза. В главе проводится сравнительный анализ конверсии солей угольной и серной кислот. Показано, что использование карбонатов в качестве исходного сырья позволяет вдвое увеличить концентрацию получаемой щелочи по сравнению с сульфатами. Установлено, что протекание химической реакции протонирования карбонат-ионов с последующим удалением угольной кислоты в виде диоксида углерода создает "реакционный слой" вблизи биполярной мембраны. Это предотвращает протонирование слабокислотных ионогенных групп её катионообменного слоя, что приводит к улучшению его селективности и массообменных характеристик. В результате процесс характеризуется более высокими интегральными выходами по току и меньшим загрязнением целевого продукта примесями.

В **заключении** суммированы основные результаты и сделаны обоснованные выводы по работе.

Автореферат полностью отражает основные результаты диссертационной работы.

Научная новизна диссертационной работы

Разработана и верифицирована кинетическая модель биполярного электролиза, учитывающая конкурентный перенос ионов, неидеальную селективность мембран и протекание химической реакции протонирования в объеме раствора.

Выявлены особенности поведения гетерогенных ионообменных мембран в растворах слабых кислот (уксусной, янтарной и лимонной), в частности, роль гелевой и межгелевой фаз в формировании проводимости анионообменных мембран.

Обнаружено, что протекание реакции протонирования карбонат-ионов в кислотной камере предотвращает протонирование ионогенных групп катионообменного слоя биполярной мембраны, что приводит к улучшению удельных характеристик процесса получения щелочи.

Теоретическая значимость состоит в развитии теории электромембранных процессов, протекающих с участием химических реакций в объеме раствора. Предложенная модель и полученные экспериментальные данные позволяют прогнозировать поведение многокомпонентных систем,

содержащих ионы слабых электролитов, и целенаправленно управлять процессом разделения и конверсии веществ. Результаты работы вносят вклад в мембранную электрохимию, расширяя представления о взаимовлиянии химических реакций в растворе и кинетики процессов биполярного электродиализа.

Практическая значимость

Разработаны и апробированы эффективные методы интенсификации процессов электродиализной конверсии ацетата натрия в уксусную кислоту. Установлено, что использование тонких межмембранных рамок в камере обессоливания позволяет повысить выход по току и снизить удельные энергозатраты при в процессе электродиализа уксусной кислоты. Для преодоления ограничения степени конверсии (~90%), связанного с конкуренцией потоков ионов натрия и водорода через катионообменную мембрану, предложена методика с введением фонового электролита, обеспечивающая достижение 100%-ой степени конверсии ацетата натрия в уксусную кислоту.

Предложен и апробирован эффективный способ разделения смесей сильных и слабых электролитов (на примере NaCl и CH_3COONa) с использованием асимметричных биполярных мембран, позволяющий повысить коэффициент избирательной проницаемости по сравнению с традиционным электродиализом.

Разработан энергоэффективный процесс получения концентрированных гидроксидов щелочных металлов из солей угольной кислоты, характеризующийся увеличением концентрации щелочи и снижением ее загрязненности примесями.

Достоверность и обоснованность результатов работы 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.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

По теме диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе в 4 статьях, опубликованных в изданиях, включенных в наукоемкие базы данных Scopus и Web of Science. Результаты диссертационного исследования представлены и обсуждены на 11 всероссийских и международных научных конференциях. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений.

Замечания по диссертационной работе

Следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже замечаний:

1. Представленное значение коэффициента избирательной проницаемости в паре хлорид-ион/ацетат $61,40 \pm 21,30$ для асимметричной биполярной мембраны имеет чрезмерно высокую относительную погрешность. Насколько справедливо использование такой погрешности? Требуется пояснить, чем обусловлен такой значительный разброс данных — нестабильностью работы асимметричной биполярной мембраны или методикой расчета.
 2. В диссертации отмечено, что «добавление фонового электролита позволит не только провести полную конверсию целевого продукта, но и получить вещество в чистом виде, сохранив высокую проводимость раствора камеры электродиализного аппарата», однако никак в тексте диссертации не представлены данные подтверждающие высокую чистоту целевого продукта (массовый баланс раствора в камерах, к примеру) или что автор диссертации в данном случае считает «целевым продуктом»?
 3. Что автор работ имеет ввиду при следующей формулировке новизны работы «Обнаружено, что электропроводность ионообменных мембран, приведенных в равновесие с растворами карбоновых кислот, имеет выраженную зависимость от природы мембран»? Для ионообменных мембран достаточна очевидна взаимосвязь электропроводности и природы мембраны.
 4. С чем связано различие в относительном содержании NaOH и LiOH в растворе в щелочной камере (рисунок 29)? Различие в концентрации заметно как в случае сульфатных растворов, так и в смеси сульфатов и карбонатов металлов.
 5. Не отмечена связь практической значимости работы и выбора сульфатов и карбонатов щелочных металлов в качестве объектов исследования.
 6. Имеются некоторые замечания к оформлению диссертации:
 - стр. 90, опечатка в слове ««насмеливающуюся» должно быть «несмешивающуюся»;
 - стр. 48, в таблице 3 пропущены пробелы в словосочетаниях «2х камерная» и «3х камерная».
- Сделанные выше замечания не снижают общей высокой оценки и научной ценности результатов и не подвергают сомнению выводов представленной диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Носовой Елены Николаевны представляет собой законченное научное исследование, в котором решена актуальная задача по установлению фундаментальных закономерностей влияния реакций

протонирования-депротонирования анионов слабых кислот на кинетику и селективность биполярного электролиза, что вносит значительный вклад как в теоретическую электрохимию, так и в практику создания энергоэффективных мембранных процессов. Автореферат и опубликованные автором работы полно и правильно отражают основное содержание диссертации. Работа соответствует направлениям исследований паспорта специальности 1.4.6. Электрохимия в п. 1, 5, 7.

Диссертационная работа «Влияние реакций протонирования анионов слабых кислот на кинетику процесса биполярного электролиза ацетат и карбонат содержащих растворов» отвечает требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), в том числе п.п. 9-11, 13, 14 а ее автор, Носова Елена Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук

(научная специальность 05.17.18 – Мембраны и мембранная технология)

старший научный сотрудник лаборатории полимерных мембран

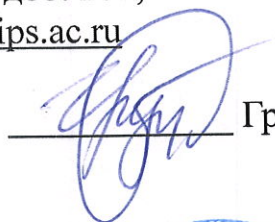
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29

тел.: +7 (495) 647-59-27 доб. 202;

e-mail: evgrushevenko@ips.ac.ru

«01» декабря 2025 г.



Грушевенко Евгения Александровна

Подпись Е.А. Грушевенко удостоверяю

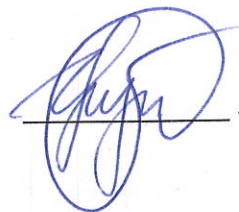
Ученый секретарь ИНХС РАН,

Д.х.н., доцент



Ю.В.Костина

Я, Грушевенко Евгения Александровна, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.



/Грушевенко Е.А./