

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Цыгуриной Ксении Алексеевны на тему «Сопряженный перенос катионов аммония и молекул гидратированного аммиака в системах с ионообменными мембранами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

Современное общество нацелено на замену экономики линейного цикла экономикой замкнутого цикла. Мембранные методы относятся к технологиям с нулевым сбросом. Интеграция этих методов в промышленность приведет к организации более оптимальных технологий производства целевого продукта и переработки отходов с возможностью их вторичного использования. Известно, что переработка растворов, содержащих аммоний, мембранными методами сопровождается рядом особенностей, таких как высокие энергозатраты, низкие выходы по току, высокая обратная диффузия, ускоренная деградация ионообменных мембран и усиление генерации протонов и ионов гидроксила. Диссертационная работа направлена на создание фундаментальных основ для разработки электромембранных технологий извлечения, конверсии и концентрирования ионов аммония и/или молекул аммиака из различных жидких сред, поэтому тема диссертационного исследования является **актуальной**. Результаты, изложенные в диссертации, получены при выполнении проектов, поддержанных Кубанским научным фондом и Российским научным фондом, что также подтверждает актуальность темы исследования.

Диссертационная работа Цыгуриной К.А. посвящена решению важной электрохимической проблемы, а именно установлению механизмов переноса катионов аммония и молекул гидратированного аммиака в системах с ионообменными мембранами в условиях наложения и электрического поля и в его отсутствии. Эти знания необходимы для целенаправленного выбора ионообменных мембран и оптимизации условий электродиализной переработки аммоний-содержащих растворов. В данной работе впервые показано, что именно анионообменные мембраны демонстрируют пониженную селективность в аммоний-содержащих растворах. Этот результат заставляет по-новому взглянуть на способы и приемы повышения выходов по току и снижения энергозатрат, причем они должны отличаться от общепринятых, в которых выходы по току по катионам определяются свойствами катионообменных мембран. Соискателем установлено, что именно через анионообменные мембраны осуществляется «облегченная» диффузия катионов аммония из камер концентрирования электродиализаторов. В наложенном электрическом поле, особенно в сверхпредельных токовых режимах, это явление способствует усилению генерации протонов на границе с обедненным раствором и является причиной электрохимической деструкции анионообменных мембран, которые содержат поливинилхлорид. Представленное в работе понимание механизмов переноса катионов аммония и молекул гидратированного аммиака в системах с ионообменными мембранами **определяет научную новизну и значимость** диссертации Цыгуриной К.А.

Теоретическая значимость работы заключается в установлении механизма осуществления «облегченной» диффузии коионов аммония через анионообменную мембрану из раствора с большей концентрацией в раствор с меньшей концентрацией. В работе описано, что данный механизм реализуется таким образом, что на границе анионообменная мембрана/концентрированный аммоний-содержащий раствор часть катионов аммония трансформируется в незаряженные молекулы гидратированного аммиака и устремляется к границе анионообменная мембрана/разбавленный раствор. В объеме мембраны трансформация аммония в незаряженные молекулы происходит наиболее активно, причем этот процесс ограничивается скоростью их диффузии и скоростью химических реакций их образования. Прохождение границы анионообменная мембрана/разбавленный раствор молекулами гидратированного аммиака сопровождается их трансформацией обратно в ионы аммония и гидроксила. Аммоний диффундирует в разбавленный раствор, а ионы гидроксила – обратно к границе анионообменная мембрана/концентрированный аммоний-содержащий раствор. В наложенном электрическом поле «облегченная» диффузия провоцирует усиление генерации протонов и ионов гидроксила на границе анионообменная мембрана/обедненный аммоний-содержащий раствор. Эти результаты расширяют представления о переносе ионов в электрическом поле, который осложнен протеканием химических реакций.

Практическая значимость заключается в определении причин ускоренной деградации ионообменных мембран в аммоний-содержащих растворах. Показано, что перенос гидратированного аммиака вызывает аминирование поливинилхлорида, которое приводит к разрыву основных цепей этого полимера. Это значит, что для переработки аммоний-содержащих растворов нужны мембраны, материалы которых не подвержены аминированию. Еще одним практическим результатом, который основывается на применении полученных фундаментальных знаний на практике, являются предложенные Цыгуриной К.А. способы снижения диффузионной проницаемости анионообменных мембран в отсутствие электрического поля, а также способы увеличения выходов по току при использовании электродиализа. Они заключаются в модифицировании объема или одной из поверхностей анионообменных мембран полимерами пиррола, а также в подкислении растворов, циркулирующих в контурах концентрирования электродиализаторов.

Достоверность результатов, изложенных в диссертационной работе, не вызывает сомнений, поскольку они были получены с использованием высокоточного оборудования, обработаны с привлечением математических моделей. Полученные зависимости и закономерности соответствуют общеизвестным литературным данным и современным теоретическим представлениям. Эти результаты многократно обсуждались на научных конференциях различного уровня. Они были опубликованы в высокорейтинговых российских и зарубежных научных журналах.

Содержание и структура. Диссертационная работа изложена на 188 стр., включая введение, 74 рисунка, 2 таблицы, список литературных источников из 258 наименований и 2 приложения.

В первой главе обсуждается роль азота для человека и других живых организмов. В ней также собраны и описаны традиционные методы извлечения и переработки аммоний-содержащих соединений. Вторая часть главы посвящена подробному описанию мембранных технологий, в том числе различных конфигураций электродиализа и комбинированных схем (например, электродиализ + мембранные контакторы), и их возможных применения для извлечения и концентрирования ионов аммония их различных сточных вод. Приводятся как преимущества, так и недостатки электромембранных методов при их применении для переработки аммоний-содержащих растворов.

Во второй главе представлена информация об использованных для исследований отечественных и зарубежных ионообменных мембранах, рабочих растворах. Описаны экспериментальные методики, которые были применены для характеристики мембран, определения их транспортно-структурных параметров, или изучения электрохимических и массообменных характеристик.

В третьей главе приводятся результаты оценки рН внутреннего раствора катионо- и анионообменных мембран, а также измерений их электропроводности, диффузионной проницаемости и чисел переноса противоионов в аммоний-содержащих растворах и растворах, где катион аммония для сравнения заменен на катион калия. Выявлено наличие «облегченной» диффузии аммония в анионообменных мембранах, которая имеет место в отсутствие электрического поля. Предложен и, с использованием математического моделирования, уточнен механизм «облегченной» диффузии катионов аммония.

В четвертой главе обсуждается поведение ионообменных мембран при наложении электрического поля. Исследования проведены в растворах электролитов, которые не участвуют в реакциях протолиза (KCl , $NaCl$) и, которые участвуют в этих реакциях (NH_4Cl , $NH_4H_2PO_4$). Показано, что анионообменные мембраны вносят основной вклад в снижение эффективности электродиализного извлечения ионов аммония из водных сред. При наложении электрического поля именно «облегченная» диффузия, описанная в третьей главе, приводит к усилению генерации ионов водорода и гидроксидов в таких системах. Сравнивается электрохимическая устойчивость различных мембран. Также обсуждаются электрохимические характеристики анионообменных мембран в еще более сложных системах, где не только катион, но и анион участвуют в реакциях протонирования-депротонирования.

Пятая глава содержит результаты апробации приемов противодействия «облегченной» диффузии катионов аммония в анионообменных мембранах. Эти приемы базируются фундаментальных знаниях, изложенных в главах 3 и 4. Первым приемом является снижение рН

перерабатываемого раствора в контуре концентрирования. Найдены оптимальные значения рН для обеспечения максимального положительного эффекта при электродиализе аммоний-содержащих растворов. В качестве еще одного приема предлагается улучшение свойств анионообменных мембран путем их модифицирования. Продемонстрирована перспективность обоих предложенных способов.

В приложении А приводятся постановка задачи, граничные условия и входные параметры математической модели, использование которой позволило смоделировать перенос ионов в системе анионообменная мембрана/раствор NH_4Cl (или KCl) в отсутствие электрического поля.

В приложении Б приводятся постановка задачи, граничные условия и входные параметры математической модели, которая была использована для расчета концентрационных профилей протонов в мембране и прилегающих диффузионных слоях в системе анионообменная мембрана/раствор KH_2PO_4 в условиях протекания электрического поля.

Замечания по работе:

1. В главе 4 приводится сравнение вольтамперных характеристик анионообменных мембран до и после их проработки в растворах хлорида калия и хлорида аммония. Для сравнения электрохимических характеристик исследуемых мембран, следует получать их в одном и том же растворе электролита (хлориде натрия или хлориде калия).

2. В главе 5 в качестве одного из способов повышения эффективности электродиализного извлечения предлагается снижение рН раствора в камере концентрирования до значений 2,0 и 3,0, с учетом того, что исходное значение равнялось 5,4. Чем были обусловлены именно такие значения рН и почему не производилась оценка эффективности при рН = 4?

3. В диссертации следовало бы подробнее обсудить, по какому принципу был выбран модификатор и условия модифицирования мембран, как именно полимеры пиррола способствовали улучшению свойств анионообменной мембраны в исследуемой системе.

4. В диссертации большое внимание уделено стабильности мембран в аммонийных растворах. Автор наглядно демонстрирует деградацию ПФХ в мембранах АМХ, однако не акцентирует внимание на набухание связующего данной мембраны в аммонийных растворах, которое также могло приводить к увеличению величины диффузионной проницаемости. Было ли учтено набухание данной мембраны?

Текст диссертации не лишен погрешностей стилистического и понятийного характера; есть опечатки и неверно расставленные знаки препинания.

Указанные замечания, в основном, имеют частный или дискуссионный характер и не снижают общую положительную оценку диссертационной работы.

Заключение. Представленная научная квалификационная работа выполнена на высоком профессиональном уровне. Диссертационная работа аккуратно оформлена, написана хорошим научным языком и не содержит неправомерных заимствований. Основные положения, результаты

и выводы приведены в автореферате и представлены в 16 печатных работах, в том числе, в 6 статьях рецензируемых журналов, включенных в перечень ВАК РФ. Результаты исследований обсуждались на профильных международных и всероссийских научных конференциях.

Диссертационная работа Цыгуриной Ксении Алексеевны на тему «Сопряженный перенос катионов аммония и молекул гидратированного аммиака в системах с ионообменными мембранами» по своему объему, актуальности, научной новизне, практической значимости и обоснованности сделанных выводов удовлетворяет требованиям п.п. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми последующими изменениями), применительно к кандидатским диссертациям, и соответствует пп. 1, 5, 7, 9 паспорта специальности 1.4.6. Электрохимия, а ее автор, Цыгурина Ксения Алексеевна, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук (05.17.18 – Мембраны и мембранная технология),
старший научный сотрудник лаборатории
полимерных мембран ФГБУН Ордена Трудового
Красного Знамени Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Грушевенко Евгения Александровна

17.11.2023

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
Адрес: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 29
тел. +7(495) 647-59-27 доб. 202; e-mail: evgrushevenko@ips.ac.ru

Подпись Грушевенко Евгении Александровны заверяю.



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./