

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию **Горобченко Андрея Дмитриевича**

«Нестационарный перенос анионов ортофосфорной кислоты через анионообменные мембраны при электродиализе», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

1.4.6. Электрохимия

Актуальность темы диссертации.

Электродиализ – востребованный в химической и пищевой промышленности электромембранный процесс, позволяющий создавать производства замкнутого цикла и решать проблемы ресурсосбережения и загрязнения окружающей среды. Известно, что при электродиализе фосфат-содержащих растворов наблюдаются эффекты, не характерные для растворов солей сильных кислот, например, более интенсивная генерация ионов среды (H^+ , OH^-); высокие энергозатраты и низкие выходы по току целевых компонентов; аномально быстрая деградация анионообменных мембран. В то же время перенос фосфатов через анионообменные мембраны изучен недостаточно, что затрудняет интерпретацию полученных экспериментальных данных и приводит к ограничению возможностей поиска оптимальных вариантов проведения процесса электродиализа в таких системах. В связи с этим возникает необходимость проведения фундаментальных исследований, направленных на изучение особенностей транспорта ионов в амфолит-содержащих растворах, что позволит усовершенствовать существующие варианты организации процесса электродиализа и существенно расширит направления его применения в промышленности.

В связи с этим диссертационная работа А. Д. Горобченко, цель которой – «теоретическое и экспериментальное изучение закономерностей нестационарного переноса анионов ортофосфорной кислоты через анионообменные мембраны в наложенном электрическом поле для совершенствования процесса электродиализного извлечения фосфора из фосфатсодержащих растворов», является актуальной

Общая характеристика работы.

Диссертационная работа А. Д. Горобченко изложена на 139 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, заключения, списка

литературы (214 источников), приложения. Содержит 31 рисунок, 7 таблиц.

Во введении к диссертации обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, описаны степень разработанности темы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов работы, методология и методы диссертационного исследования, личный вклад соискателя.

В первой главе представлен литературный обзор по теме исследования. Рассмотрены варианты переработки фосфатсодержащих стоков. Особое внимание уделено мембранным процессам и их месту в традиционных технологических циклах извлечения и восстановления фосфора. Дана характеристика катионо- и анионообменным мембранам, а также описаны и проиллюстрированы процессы электродиализа и мембранной емкостной деионизации, описаны принципы селективного электродиализа и электродиализа с биполярными мембранами как возможных вариантов для извлечения фосфора из фосфатсодержащих сточных растворов.

Описаны особенности поведения электромембранных систем в фосфатсодержащих растворах. Найдено, что большинство экспериментально описанных закономерностей не имеют теоретической интерпретации, особенно для нестационарных режимов. Это ограничивает возможности развития подходов для повышения эффективности извлечения фосфора из фосфатсодержащих сточных вод.

Приведены существующие подходы к теоретическому описанию переноса ионов в электромембранных системах. Дана классификация математических моделей переноса ионов в заряженных мембранах, уделено особое внимание моделям, учитывающим перенос ионов, осложненный химическими реакциями, моделям переноса ионов в сверхпредельном состоянии электромембранной системы, учитывающим влияние сопряженных эффектов концентрационной поляризации. Рассмотрены механизмы фаулинга ионообменных мембран при электродиализном обессоливании, разделении и концентрировании и способы его минимизации.

Во второй главе описаны объекты исследования – гомогенная анионообменная мембрана Neosepta AMX и вспомогательные мембраны МК-40 и МА-41, раствор KH_2PO_4 , выбор которого обоснован. Приведены методы исследования мембран вольтамперометрия, хронопотенциометрия, метод определения парциальных плотностей тока ионов в растворе и мембране. Описаны методики и техническая реализация проведенных экспериментов.

В третьей главе приведен анализ результатов исследования нестационарного переноса анионов ортофосфорной кислоты через анионообменную мембрану, полученных методами вольтамперометрии и измерения парциальных плотностей тока ионов в системе анионообменная мембрана Neosepta AMX – раствор дигидроортофосфата калия. Приведено описание разработанной автором одномерной нестационарной математической модели, описывающей перенос ионов в мембране и прилегающих слоях раствора, основанной на системе уравнений Нернста-Планка, Пуассона и учитывающей протекание реакций переноса протона между анионами/молекулами ортофосфорной кислоты и молекулами воды. Обнаружен эффект отрицательного дифференциального сопротивления мембранной системы в изучаемых фосфатсодержащих растворах, не характерный для вольтамперных характеристик мембран в растворах солей сильных одноосновных кислот. Также найдено, что в изучаемых системах возникают две предельные плотности тока. Такие эффекты автор объясняет участием в переносе заряда протонов, образовавшихся при диссоциации однозарядных анионов H_2PO_4^- на границе обедненный раствор-анионообменная мембрана (первый предельный ток и отрицательное дифференциальное сопротивление мембранной системы), а также накоплением HPO_4^{2-} - ионов в анионообменной мембране с достижением их критической концентрации и исчерпанием источника протонов при высокой плотности тока (наличие второго предельного тока). Теоретическая интерпретация полученных экспериментальных данных проведена с привлечением разработанной теоретической модели. Показано значимое влияние скорости развертки тока на форму вольт-амперной характеристики анионообменной мембраны. Сделан вывод о целесообразности применения именно нестационарных математических моделей для описания экспериментальных данных в мембранных системах, содержащих соли ортофосфорной кислоты.

Четвертая глава посвящена изучению особенностей достижения фосфатсодержащими электромембранными системами стационарного состояния на примере системы анионообменная мембрана Neosepta AMX – 0,02 М раствор KH_2PO_4 в широком диапазоне плотности тока. Представленная в Главе 3 математическая модель (ограниченная значениями тока, при которых электроконвекция не развивается) модифицирована для учета электроконвективного переноса ионов посредством введения эффективных коэффициентов диффузии ионов, что позволило автору теоретически описать

выход системы в стационарное состояние. По данным экспериментальных и расчетных хронопотенциограмм а также временных зависимостей эффективных чисел переноса ионов в обедненном и обогащенном растворах у поверхности мембраны сделан вывод, что для исследуемой системы необходимо большее время для достижения стационарного состояния, чем для мембранных систем, содержащих соли сильных одноосновных кислот. Это автор связывает со значительным изменением ионного состава мембраны при протекании тока и с меньшей подвижностью крупных анионов ортофосфорной кислоты в анионообменной мембране по сравнению с анионами одноосновных кислот. Найдено, что при фиксированной плотности тока доля тока, переносимого через анионообменную мембрану анионами HPO_4^{2-} , со временем увеличивается, а доля тока, переносимого H_2PO_4 уменьшается, что приводит к уменьшению плотности потока пятивалентного фосфора и снижению выхода пятивалентного фосфора по току от 12 до 43 %. Эти результаты могут быть полезны для решения прикладных задач обработки фосфатсодержащих растворов методом электродиализа.

В пятой главе рассмотрена возможность осадкообразования на поверхности анионообменной мембраны при электродиализе смешанного раствора, содержащего дигидроортофосфат калия и хлорид кальция, в зависимости от плотности тока. Изучается влияние H^+/OH^- ионов, полученных в результате «диссоциации кислоты», которое может иметь место даже в допредельных токовых режимах, на процессы фаулинга мембран. Для оценки изменений, происходящих с мембранами при осадкообразовании, применяются методы хронопотенциометрии, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Показано, что заметные кристаллические структуры осадка ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по результатам элементного анализа) на поверхности мембраны на ее стороне, обращенной в камеру концентрирования, образуются после 10 ч работы электродиализатора при плотности тока, в 1,5 раз превышающей теоретическую предельную плотность тока, рассчитанную по уравнению Левека ($j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$). Проведение эксперимента при более низких плотностях тока и сравнение форм хронопотенциограмм, полученных для смешанного раствора, с хронопотенциограммами для раствора, не содержащего ионов жесткости, позволили автору сделать вывод, что образование осадка на поверхности анионообменной мембраны может начаться уже при $0,5j_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$. Это указывает на механизм «диссоциации кислоты» как на основную причину фаулинга анионообменной мембраны в растворах, содержащих соли ортофосфорной

кислоты. Для теоретического прогнозирования фаулинга мембран в исследуемой системе автор вводит в разработанную и описанную в Главе 3 математическую модель дополнительный компонент раствора – катионы Ca^{2+}

и проводит расчет концентрации этих катионов в обогащенном растворе на поверхности мембраны. Затем рассчитывает произведение концентраций ионов для возможных труднорастворимых соединений различного состава. Расчеты концентраций осадкообразующих ионов, полученные при моделировании, показали состав осадка, идентичный составу, найденному при элементном анализе экспериментальных образцов мембран, что свидетельствует о согласовании полученных результатов.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, изложены хорошим научным языком.

Оценка новизны полученных результатов.

Основной научный результат работы заключается в следующем.

Разработана нестационарная математическая модель, позволяющая количественно описать экспериментальные динамические общие и парциальные вольтамперные характеристики анионообменных мембран в растворе дигидроортофосфата калия. При моделировании впервые учтена кинетика химических реакций переноса протона между анионами и молекулами многоосновной кислоты и молекулами воды.

Установлено, что диссоциация однозарядных анионов H_2PO_4^- на границе обедненный раствор-анионообменная мембрана является причиной отрицательного дифференциального сопротивления на измеряемых динамических вольт-амперных характеристиках анионообменных мембран в фосфат-содержащих электромембранных системах.

Обнаружено, что реакции рекомбинации переносимых через мембрану фосфат-анионов с молекулами воды, протекающие на границе анионообменная мембрана-обогащенный раствор, способны вызывать локальное увеличение pH и приводить к осадкообразованию при электродиализе многокомпонентных фосфатсодержащих растворов даже при плотности тока, не превышающей эмпирически определенную предельную.

Теоретическую и практическую значимость диссертационного исследования определяет, то, что установлены закономерности нестационарного переноса анионов ортофосфорной кислоты через

анионообменные мембраны при электродиализе. В отличие от электродиализа растворов, содержащих соли сильных одноосновных кислот, для изучаемых систем выявлены причины более медленного перехода в стационарное состояние и их связь со снижением выхода пентавалентного фосфора по току по мере достижения этого состояния; возможность осадкообразования на поверхности анионообменных мембран в камере концентрирования при электродиализе фосфат- и кальцийсодержащих растворов при достаточно низких плотностях тока и в отсутствие каталитической диссоциации воды, которая является основной причиной осадкообразования в случае электродиализа солей сильных кислот. Полученные результаты позволяют соискателю обоснованно рекомендовать в практике электродиализа фосфат-содержащих растворов применять нестационарные режимы работы, а также отметить порционный режим электродиализа с быстрым обессоливанием небольших объемов раствора как один из перспективных для изучаемых систем.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации.

Обоснованность результатов, полученных соискателем, базируется на согласованности данных эксперимента, результатов математического моделирования и данных, известных из литературы, корректности использованных в работе экспериментальных методов и высокоточного оборудования; применении в работе современных теоретических представлений для интерпретации экспериментальных данных.

Достоверность результатов исследования обеспечивается использованием комплекса современных методов вольтамперометрии, хронопотенциометрии, метода определения парциальных плотностей тока ионов в растворе и мембране; сканирующей электронной микроскопии; энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Для теоретической интерпретации экспериментальных данных применяется разработанная соискателем математическая модель.

По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе 5 статей, рекомендуемых ВАК РФ, 8 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат соответствует содержанию диссертации

Общие замечания и вопросы по диссертационной работе.

Отмечая несомненные достоинства диссертации А. Д. Горобченко, необходимо отметить некоторые замечания и вопросы.

1 Разработанная соискателем математическая модель предполагает, что ионы в мембране могут перемещаться внутри порового раствора. Задается значение пористости мембраны, равное 0,3, взятое из литературы, которое получено экспериментальным методом. Однако не все поры ионообменных мембран в силу своего размера и формы могут участвовать в массопереносе. Насколько значимым является влияние этого параметра на полученные по модели расчетные характеристики изучаемой электромембранной системы?

2. Следовало дать более подробный алгоритм поиска значений эмпирического коэффициента α , учитывающего эффект электроконвекции в значении эффективного коэффициента диффузии (стр. 81) и позволяющего расширить область применимости разработанной в Главе 3 математической модели. Насколько существенно различие между D_i^{ef} и D_i , учитывая, что α не превышает 1,15 при $\Delta\varphi_{SCR} = 0,5$ В? Каков вероятный вклад в значение α шероховатости поверхности мембраны, благоприятствующей развитию электроконвекции? Используемое математическое описание зависимости коэффициента α от $\Delta\varphi_{SCR}$ является не очень удачным. Более целесообразным представляется использование единой экспоненциальной или степенной функции, тогда α не пришлось бы описывать кусочно-заданной функцией, а количество подгоночных параметров снизилось бы до двух. Кроме того, расчет α по формуле (51) с использованием приведенных на рисунке 20 значений коэффициентов a , b и c не согласуется с показанной на этом рисунке зависимостью.

3 В разделе 3.5 показано влияние скорости развертки тока на форму вольтамперных характеристик анионообменной мембраны в растворе KN_2PO_4 , в частности, на наличие отрицательного дифференциального сопротивления в исследуемой электромембранной системе. От каких еще условий проведения эксперимента или характеристик мембраны зависит значение этого сопротивления?

4 В главах 3 и 4 приведены результаты экспериментов, проведенных с гомогенной мембраной Neosepta AMX. По какой причине для оценки фаулинга мембраны в растворах, содержащих фосфаты и ионы жесткости, в качестве изучаемой в Главе 5 мембраны рассматривается гетерогенная МА-41П? Можно ли распространить полученные для гетерогенной мембраны

закономерности по осадкообразованию на гомогенные с аналогичными функциональными группами? С какими ограничениями?

5 В работе не приведены результаты статистической обработки экспериментальных данных, что представляется целесообразным при сравнении расчетных и экспериментальных зависимостей, полученных в диссертационном исследовании

Отмеченные выше замечания не влияют на общую высокую оценку работы соискателя, представляющей собой актуальное научное исследование, в котором получен ряд важных теоретических и практических результатов.

Заключение.

Диссертационная работа Горобченко Андрея Дмитриевича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи электрохимии, имеющей существенное значение для развития теории и приложений электромембранных процессов переработки растворов солей слабых многоосновных кислот. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.

Учитывая высокий научный уровень, актуальность, новизну и практическую значимость полученных результатов, достоверность и обоснованность сделанных выводов, считаю, что данная работа соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в текущей редакции), в том числе п.п. 9-11, 13, 14, и паспорту 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 полимерных, неорганических, органических и композитных материалов,

п. 5 Механистические и молекулярные аспекты многостадийных электрохимико-химических 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

микро/нанoeлектроды. Развитие аналитических и численных методов анализа транспортных электрохимических процессов,

п 7 Электрохимия мембран Явления переноса ионов и молекул в мембранных системах. Электродиализ, обратный осмос, опреснение воды и другие электромембранные процессы. Очистка растворов. Электрокинетические явления. Ион-селективные электроды;

а ее автор, Горобченко Андрей Дмитриевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4 6. Электрохимия.

Официальный оппонент

доктор химических наук (специальность 05 17 03 «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»), доцент, профессор кафедры неорганической химии и химической технологии ФГБОУ ВО «ВГУИТ»

Козадерова Ольга Анатольевна



03.12.2024

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий» (ФГБОУ ВО «ВГУИТ»)

Адрес 394036, Россия, г Воронеж, проспект Революции, д. 19

тел. 8 (473) 255-38-87, e-mail kozaderova.o@vsuet.ru



Я, Козадерова Ольга Анатольевна, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку



О.А. Козадерова