

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию **Цыгуриной Ксении Алексеевны**

«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

Актуальность темы диссертации.

Электродиализ широко используется как при фундаментальных исследованиях электрохимических процессов разделения и концентрирования, так и при решении прикладных задач электромембранной переработки растворов, в том числе конденсата сокового пара при получении аммиачной селитры и других минеральных удобрений. Преимуществами обработки солевых растворов электродиализом является уменьшение потерь ценного продукта, поскольку полученный концентрат возвращается в основной технологический цикл; снижение объема сбросных сточных вод; уменьшение потребления чистой воды, в связи с тем, что обессоленный раствор может применяться повторно; снижение нагрузки на водоподготовительные установки предприятия. Электромембранный метод является более эффективным и надежным по сравнению с применявшимися ранее методами, его технологическая реализация не требует больших промышленных площадей, позволяет применять автоматизацию процесса. Вместе с тем работа с растворами, содержащими катионы аммония, имеет ряд особенностей в связи с тем, что в зависимости от рН в системе возможно разное соотношение ионно-молекулярных форм NH_4^+ / $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Данный аспект особенно важен при электродиализе, для которого характерно изменение рН как в растворе, так и внутри мембраны на разных стадиях поляризации электромембранной системы. В частности, при электродиализе аммоний-содержащих растворов отмечается усиление генерации ионов среды (H^+ и OH^-) на границе мембрана-раствор в сравнении с растворами солей, образованных сильными основаниями, а также более высокие энергозатраты и более низкий выход по току. Для увеличения эффективности применения электродиализной переработки аммоний-содержащих растворов необходимо более детально изучить свойства ионообменных мембран в растворах солей аммония, получить знания о механизмах переноса аммония в таких системах. В связи с этим диссертационная работа К.А. Цыгуриной, цель которой – «изучение закономерностей сопряженного переноса катионов аммония и молекул гидратированного аммиака в системах с ионообменными мембранами для совершенствования электродиализной переработки аммоний-содержащих растворов», является актуальной. Актуальность темы работы подтверждается поддержкой Российским научным фондом (проект РНФ № 21-19-00087) и Кубанским научным фондом (проект КНФ № МФИ-20.1/128).

Общая характеристика работы.

Диссертационная работа К.А. Цыгуриной изложена на 188 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 258 наименований, двух приложений. Содержит 74 рисунка, 2 таблицы.

Во введении к диссертации обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы.

В первой главе приведен аналитический обзор по теме исследования, в рамках которого рассматривается аммонийный азот как один из макронутриентов, его роль в развитии биосферы; приводится классификация сточных вод, описаны способы их переработки традиционными методами и с применением мембранных технологий. На основе комбинированных мембранных методов предложена возможная схема организации замкнутых технологических циклов по аммонии. Сделаны выводы о перспективности применения электродиализа, как экологичного, малореагентного автоматизированного процесса, для обработки аммонийных солей. Отмечена необходимость более детального исследования транспорта аммония и его производных в мембранных системах для глубокого понимания его закономерностей и совершенствования мембранных технологий обработки аммоний-содержащих растворов.

Во второй главе описаны объекты исследования – ионообменные мембраны МК-40, МА-40, МА-41 (гетерогенные, ООО «Щекиноазот»); СМХ и АМХ (условно гомогенные, Astom, Япония); СЈМА-4 (гомогенная, Chemjoy, Китай). Приведены методы исследования следующих характеристик ионообменных мембран: поверхности и поперечного среза (сканирующая и оптическая микроскопия), обменной емкости (кисотно-основное титрование, метод замещения противоиона), удельной электропроводности (дифференциально-разностный метод), диффузионной проницаемости, рН внутреннего раствора, вольт-амперных кривых, хронопотенциограмм, спектров электрохимического импеданса и чисел переноса противоиона. Описаны растворы, в которых проведены исследования свойств мембран: КСl, КNO₃, NH₄Сl, NH₄NO₃, КН₂РО₄ и NH₄Н₂РО₄. Аргументирован выбор электролитов, описано определение концентрации ионов в растворах рассмотренных электролитов, приведено распределение мольных долей NH₄⁺ и NH₃·Н₂О в водном растворе в зависимости от рН.

В третьей главе представлены результаты исследования транспортных характеристик изучаемых ионообменных мембран в отсутствие постоянного электрического поля. Сделан вывод, что реакции переноса протона между NH₄⁺ и молекулами Н₂О, а также Доннановское исключение коионов являются причинами более высокой электропроводности катионообменных мембран; более высокой диффузионной проницаемости и более низкой селективности анионообменных мембран. Объяснено особенное поведение

анионообменной мембраны в аммоний-содержащем растворе проявлением «облегченной» диффузии катионов аммония, которая подкрепляется использованием адекватной физико-химической модели. Модель учитывает способность катиона аммония участвовать в реакциях протолиза, а также принимает во внимание результаты оценки изменения рН внутреннего раствора мембраны в изучаемых системах. Эти представления положены в основу одномерной математической модели, которая подробно описана в Приложении А рассматриваемой диссертации. Особенностью модели является учет того факта, что ионы могут переноситься только по порам мембраны, в то время как молекулы $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – как внутри пор, так и внутри незаряженных фрагментов матрицы мембраны. Расчеты по модели позволили детализировать распределение ионно-молекулярных форм $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ внутри мембраны, предложить уточненную схему реализации «облегченной» диффузии аммония как коиона, что позволило автору применять ее для интерпретации поведения анионообменных мембран в наложенном электрическом поле. Найдено решение минимизации «облегченной» диффузии NH_4^+ через анионообменную мембрану: снижение рН внешнего раствора до 4. Для мембран, содержащих слабоосновные группы, это связывается, в том числе, с увеличением их степени протонирования. Также показано значимое влияние обменной емкости гелевой фазы анионообменной мембраны на доннановское исключение коионов и на интенсивность «облегченной» диффузии.

В четвертой главе приведены результаты исследования поведения ионообменных мембран в наложенном электрическом поле: проанализированы вольтамперные характеристики, хронопотенциограммы, спектры электрохимического импеданса, полученные в электродиализной ячейке. Отмечен переход от «облегченной» диффузии к «облегченной» электродиффузии в наложенном электрическом поле. Выявлены особенности электрохимической деструкции поверхности анионообменных мембран, изготовленных пастовым методом (мембрана АМХ), при работе в электродиализном модуле в режиме деминерализации аммоний-содержащих солей по сравнению с растворами солей типа КСl: вместо каверн наблюдаются обширные чешуйчатые отслоения ионообменного материала. На основе литературных данных предложены возможные механизмы деструкции поверхности ПВХ-содержащей мембраны АМХ. В случае МА-41 видимых отслоений и разрушений ионообменного материала и инертного связующего не обнаружено, что позволило автору сделать вывод о более перспективном применении таких мембран для длительной обработки аммоний-содержащих растворов. Также в разделе приведены результаты анализа электрохимических характеристик анионообменных мембран АМХ в растворах KH_2PO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Сделан вывод о возможном участии молекул гидратированного аммиака в реакциях депротонирования ортофосфорной

кислоты, что приводит к снижению сопротивления приповерхностного обедненного слоя раствора, уменьшению подкисления обессоливаемого раствора и увеличению потока фосфор-содержащих анионов через анионообменную мембрану для $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в сравнении с KH_2PO_4 .

Пятая глава содержит результаты исследования апробации приемов противодействия «облегченной» диффузии катионов аммония через анионообменные мембраны: эффекта подкисления раствора камер концентрирования; эффекта модифицирования – объемного и градиентного – гетерогенной анионообменной мембраны.

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

Оценка новизны полученных результатов.

Основной научный результат работы заключается в выявлении эффекта «облегченной» диффузии катионов аммония как катионов анионообменной мембраны в условиях наложенного электрического поля и в его отсутствие. Сформированы представления о механизме «облегченной» диффузии NH_4^+ в рассматриваемой системе.

Показана роль «облегченной» диффузии NH_4^+ в повышении диффузионной проницаемости анионообменной мембраны, усилении генерации ионов среды на границе анионообменная мембрана/обедненный раствор, а также деструкции анионообменной мембраны, изготовленной пастовым методом и содержащей поливинилхлорид.

Практическую значимость диссертационного исследования определяет, прежде всего, то, что предложены условия проведения электродиализа, позволяющие увеличить выход по току и степень извлечения катионов аммония: подкисление концентрируемого раствора соли аммония до pH 3 и модифицирование анионообменной мембраны полимерами пиррола. Кроме того, показана наиболее высокая стабильность при длительной электродиализной переработке аммоний-содержащих растворов гетерогенных мембран на основе ионообменной смолы и полиэтилена в сравнении с мембранами, содержащими поливинилхлорид в качестве инертного связующего.

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

Обоснованность результатов, полученных соискателем, основана на корректности использованных в работе экспериментальных методик; привлечении современных теоретических представлений для интерпретации экспериментальных данных; согласованности данных эксперимента, результатов математического моделирования и данных, известных из

литературы; верификации и подтверждении правильности сделанных выводов с привлечением математической модели.

Достоверность результатов исследования обеспечивается использованием комплекса современных методов определения: транспортных, электрохимических и массообменных характеристик ионообменных мембран (дифференциальный метод определения удельной электропроводности; вольтамперометрия, хронопотенциометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия, и др.); рН внутреннего раствора мембран (визуально-колористический метод) и параметров процесса электродиализа (одновременное измерение чисел переноса ионов соли и продуктов диссоциации воды в катионообменных и анионообменных мембранах, определение степени извлечения и выходов по току целевых компонентов и др.).

По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ, в том числе 6 статей, рекомендуемых ВАК РФ, 10 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Общие замечания и вопросы по диссертационной работе.

Отмечая несомненные достоинства диссертации К. А. Цыгуриной, необходимо отметить некоторые замечания и вопросы.

1. При описании рис. 30 говорится, что «И для СМХ, и для МК-40 интегральные коэффициенты диффузионной проницаемости (P) в пределах погрешности измерений являются одинаковыми для растворов KCl и NH_4Cl », однако доверительный интервал на рис. 30 не приведен. Какова погрешность данных измерений?

2. В разделе 4.5 рассматривается электрохимическая деградация анионообменных мембран в растворах KCl и NH_4Cl . При этом описание возможных реакций с участием фиксированных групп или инертного наполнителя (ПВХ) анионообменной мембраны АМХ приводится на основе данных литературы. Представляется целесообразным провести анализ ИК-спектров изучаемых ионообменных мембран для оценки их структурных изменений.

3. Расчеты по модели, описываемой в диссертации, показали, что снижение рН внешнего раствора должно приводить к уменьшению эффекта «облегченной» диффузии NH_4^+ через анионообменные мембраны (раздел 3.3). В разделе 5.1. такой прием апробируется: рассматривается влияние подкисления раствора в контуре концентрирования электродиализатора на эффективность процесса. Насколько принципиальным является подкисление раствора именно камер концентрирования? Что изменится, если в камеры обессоливания тоже будет подаваться подкисленный раствор (это представляется важным при практическом применении процесса на

производстве), или если только в камеры обессоливания будет подаваться подкисленный раствор?

4. При апробации влияния подкисления раствора в контуре концентрирования как одного из приемов противодействия «облегченной» диффузии катионов аммония через и анионообменную мембрану (раздел 5.1) электродиализ проводится в условиях превышения предельной плотности тока. Чем обусловлен выбор сверхпредельного токового режима?

5. В работе встречается незначительное число опечаток: в формулах (9), (11), в подписи к рис. 52. На с. 132 отмечается, что «эксперименты по электродиализному извлечению NH_4Cl осуществлялись с использованием образца МА-41М₂», а ниже по тексту идет описание результатов эксперимента с NH_4NO_3 .

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

Заключение.

Диссертационная работа Цыгуриной Ксении Алексеевны 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 обработки аммоний-содержащих растворов. 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 переменнo-токовые процессы; смешанный транспортно-кинетический режим протекания процессов; макро- и

микро/нанозлектроды. 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, Цыгурина Ксения Алексеевна, 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

30.11.2023

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-olga@mail.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