

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию **Карпенко Татьяны Валерьевны** на тему
**«ПЕРЕНОС ИОНОВ В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ И АМИНОВ»**,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.6. Электрохимия

Актуальность темы диссертации

Получение и выделение органических соединений с применением электромембранных методов имеет ряд преимуществ: безреагентность, отсутствие вторичных сточных вод, компактность оборудования, возможность работы в широком диапазоне концентраций обрабатываемого раствора, возможность масштабирования и корректировки селективности разделения, экологичность. Для эффективной работы ионообменных мембран в электродиализных процессах получения аминов, получения и разделения органических кислот, оценки влияния электрохимических свойств каждой из мембран на интегральные характеристики процесса необходимо детальное изучение поведения ионообменных мембран в таких системах. При этом методы определения эффективных чисел переноса ионов через ионообменные мембраны для многокомпонентных систем, содержащих органические кислоты, амины и их соли, в условиях, характерных для промышленных электродиализных аппаратов, отсутствуют, а для существующих методов определения чисел переноса не выявлена роль процессов, протекающих на соседних мембранах и электродах, в поведении исследуемой мембраны; не решена проблема, связанная с невозможностью определения чисел переноса через мембрану всех ионов многокомпонентной системы. Несмотря на наличие работ, посвящённых получению аминов из их солей электродиализом с биполярными мембранами, практически не исследованы изменения физико-химических свойств ионообменных мембран в этих системах, не рассматривается влияние отдельных мембран на характеристики электродиализных процессов получения аминов и органических кислот. В связи с этим диссертационная работа Карпенко Т.В., имеющая своей целью «выявление закономерностей переноса ионов через монополярные и биполярные мембраны в электродиализном процессе получения аминов и органических кислот и установление влияния отдельных мембран на интегральные характеристики данного процесса», является актуальной.

Диссертационная работа выполнена в рамках проекта грантов РФФИ (проекты № 17-08-01689, Аспиранты № 20-38-90116), РНФ (проект № 19-13-00339) и Кубанского научного фонда (проект № МФИ-20.1/124). Высокая оценка результатов исследования подтверждается неоднократным получением соискателем именных стипендий Правительства РФ и Администрации Краснодарского края.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Карпенко Т.В., изложенная на 145 страницах, состоит из введения, шести глав, заключения и списка использованных источников.

Во введении к диссертации обоснована актуальность, описана степень разработанности темы, сформулированы цель и задачи исследования. *В первой главе* описаны основы методов измерения чисел переноса ионов через мембраны, электродиализные процессы получения аминов, получения и разделения органических кислот, указаны их преимущества и недостатки. *Во второй главе* дана характеристика объектов исследования, рассмотрены методы исследования свойств мембран и электродиализных процессов получения аминов и органических кислот из их солей, переноса малоновой и уксусной кислот через мембраны при совместном присутствии. *В третьей главе* приведено описание разработанного диссертантом метода определения потоков и эффективных чисел переноса ионов через индивидуальные мембраны в несимметричных многокомпонентных системах. Рассмотрены теоретические основы метода применительно к системам, содержащим амины или органические кислоты. Подробно описаны возможные погрешности расчёта потоков и чисел переноса ионов через монополярные и биполярные мембраны. Приведены примеры использования метода определения потоков и эффективных чисел переноса органических и минеральных ионов через биполярные, анионо- и катионообменные мембраны в системах, содержащих амины или органические кислоты. *В четвертой главе* приведены результаты исследования электродиализных процессов получения аминов из растворов их средних солей серной кислоты, а также представлены результаты исследования электрохимических характеристик биполярных и анионообменных мембран в изучаемых системах. *Пятая глава* включает результаты исследования электродиализных процессов получения органических кислот – уксусной, малоновой, лимонной – из растворов их средних натриевых солей, а также результаты исследования электрохимических характеристик изучаемых биполярной и катионообменных мембран в системах, содержащих уксусную, малоновую и лимонную кислоты и их натриевые соли. *В шестой главе* представлены результаты исследования конкурирующего переноса малоновой и уксусной кислот через анионообменную коммерческую и двухслойную экспериментальную мембраны.

В диссертации 70 рисунков, 8 таблиц, список использованных источников насчитывает 161 наименование.

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

Оценка новизны полученных результатов

Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые результаты, к наиболее значимым из которых можно отнести следующие:

- Сформулированы научные основы нового метода определения потоков ионов через индивидуальные мембраны, находящиеся в несимметричных системах, который апробирован на электромембранных системах, содержащих амины (метиламин, диметиламин, диэтиламин, этилендиамин) и органические кислоты (уксусную, малоновую, лимонную). Выявлено определяющее влияние диффузионного переноса изучаемых аминов и органических кислот на их потоки и эффективные числа переноса через слои биполярной мембраны.

- Показано значимое влияние рН раствора и плотности электрического тока на коэффициент специфической селективной проницаемости изучаемых анионообменной и двухслойной мембран в процессе селективного разделения малоновой и уксусной кислот.

В целом полученные автором результаты являются новыми для мембранной электрохимии, имеют существенную теоретическую значимость и вносят вклад в развитие электрохимии мембранных процессов получения аминов, получения и разделения органических кислот.

Практическую значимость диссертационного исследования определяет, прежде всего, разработка метода определения потоков ионов через ионообменные мембраны в системах, содержащих амины и органические кислоты. Кроме того, полученные в работе экспериментальные данные могут быть применены при реализации безреагентного электродиализного получения аминов и органических кислот из их солей, а также выделения органических кислот из их смесей.

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

Обоснованность результатов, полученных соискателем, основывается на корректности использованных в работе экспериментальных методик, согласованности данных эксперимента и строгих научных выводах.

Достоверность результатов исследования обеспечивается использованием комплекса современных методов исследования (включая метод исследования диффузионной проницаемости катионообменных и анионообменных гетерогенных мембран, метод электрохимического импеданса, циклическую вольтамперометрию, сканирующую электронную микроскопию) и согласованием результатов, полученных этими методами. В работе представлены погрешности определения значений структурных и электрохимических параметров. В целом полученные экспериментальные данные согласуются с данными, известными из литературы.

Результаты диссертации достаточно полно изложены в 15 печатных работах, в том числе основные результаты – в 4 статьях в журналах, рефе-

рируемых в базах данных Scopus и Web of Science и рекомендованных ВАК РФ, многократно обсуждались на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Общие замечания по диссертационной работе

Квалификационная работа Карпенко Т.В. производит благоприятное впечатление, при этом имеется несколько замечаний и вопросов:

1. Автор диссертации разработан метод измерения потоков и эффективных чисел переноса минеральных и органических ионов через индивидуальные ионообменные мембраны. Метод апробирован для изучаемых в работе систем, однако было бы полезно оценить адекватность этого метода на системах, ранее изученных с применением других методов определения потоков и чисел переноса, либо рассмотреть изучаемые в данной работе системы с применением альтернативных существующих методов определения потоков и чисел переноса. Это позволило бы сделать вывод об универсальности предлагаемого метода, более ярко показать его преимущества, оценить степень расхождения результатов, полученных разными методами.

2. Чем обусловлен выбор малоновой и уксусной кислот для изучения их конкурирующего переноса через анионообменную и двухслойную мембраны (Глава 6)? Необходимость разделения этих кислот возникает при реализации определенного технологического процесса, или это модельная система для выявления общих закономерностей переноса органических кислот, различающихся количеством карбоксильных групп и значениями констант диссоциации?

3. В диссертации рассчитывается дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости, связанный с интегральным коэффициентом через параметр β , который применяется в работе только как вспомогательная величина, а его значения не приводятся. В то же время данный параметр характеризует форму концентрационного профиля внутри мембраны в процессе диффузии электролита, и его анализ позволил бы получить дополнительную информацию для более полной характеристики мембраны. Возможно, было бы полезным провести сравнительный анализ значения этого параметра, найденного для изучаемых в работе систем, а также для более простых, хорошо изученных систем, описанных в работах других исследователей.

4. Автор не всегда приводит полное описание применяемых экспериментальных методов. Так, в диссертации говорится, что «для предотвращения потерь ионов и молекул из исследуемых камер 3 и 4 (рисунок 32) скорость фильтрации раствора через мембраны F_- и F_+ поддерживается большей, чем скорость встречной миграции иона, имеющего наибольшую подвижность». Однако каким образом это условие реализуется экспериментально - не описывается.

5. В работе большое внимание уделяется анализу возможных погрешностей расчёта потоков и чисел переноса ионов через мембраны. В таблицах 2-5 приведены потоки аминов ($J_{\text{ам}}$, мкмоль/мин) и числа переноса, определенные с достаточно большими погрешностями. Не является ли это опечатками? Возможно, необходимо проанализировать значения потоков и чисел переноса с точки зрения воспроизводимости результатов эксперимента и выделить рекомендуемый для хорошей работы метода диапазон плотности тока.

6. В работе имеются опечатки. Например, на с. 2, с. 67 – «Применение метода к системам, содержащих амины», на с. 2, с. 81 «Применение метода к системам, содержащих органические кислоты».

Отмеченные выше недостатки носят дискуссионный или рекомендательный характер, не оказывают существенного влияния на главные теоретические и практические результаты диссертации и не снижают общую высокую оценку работы.

Заключение

Диссертационная работа Карпенко Татьяны Валерьевны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение для развития теории и приложений электромембранных процессов получения и разделения органических соединений. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.

Учитывая высокий научный уровень и новизну полученных результатов, большой объем экспериментальной работы, детальную проработку методических подходов, 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 (со всеми изменениями и дополнениями, 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 переменноточковые процессы; смешанный транспортно-кинетический режим протекания процессов; макро- и микро/наноэлектроды. 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, Карпенко Татьяна Валерьевна, 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

07.08.2023

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