

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Баженова Степана Дмитриевича

на диссертационную работу **Рулевой Валентины Дмитриевны**  
**«Электрохимические характеристики коммерческих и модифицированных**  
**ионообменных мембран и их влияние на процесс электродиализа умеренно**  
**концентрированных растворов электролитов»**, представленную на соискание  
ученой степени кандидата химических наук по специальности  
1.4.6. Электрохимия.

**Актуальность темы.** Электродиализ с ионообменными мембранами является технологией, широко применяемой для получения пресной питьевой воды из солоноватых вод, разделения компонентов в смешанных промышленных и природных растворах, а также извлечения ценных компонентов из смесей в виде концентрированных рассолов. Интерес к электродиализной технологии в настоящее время обусловлен возможностью её интеграции в различные комбинированные схемы, позволяющие организовывать замкнутые циклы по воде, что снижает нагрузку на окружающую среду. В частности, эта технология может быть использована для переработки умеренно концентрированных технологических растворов, предварительно обработанных другими методами. Для усовершенствования данного подхода необходимо понимать, какие именно характеристики ионообменных мембран, и в какой мере, влияют на его эффективность. Поэтому цель диссертационной работы Рулевой В.Д. представляется весьма актуальной. В работе также проведена оценка влияния модификации мембран на эффективность проводимого процесса электродиализа.

В работе Рулевой В.Д. получены **новые научные результаты**, среди которых можно назвать следующие:

– для описания концентрационной зависимости электропроводности ионообменных мембран в широком диапазоне концентраций в рамках микрогетерогенной модели впервые предложено ввести в рассмотрение новое понятие «кажущаяся объемная доля межгелевых промежутков» ( $f_{2app}$ );

– показано, что причиной появления локального максимума (пика) скачка потенциала на хронопотенциограммах катионо- и анионообменных мембран является вызванная током диффузия электролита через мембрану из камеры концентрирования в камеру обессоливания. Данное явление может быть использовано для качественной оценки селективности мембран;

– установлено, что причина удлинения наклонного участка плато на вольтамперных характеристиках катионообменных мембран в растворах, содержащих ионы  $Ca^{2+}$ , заключается в подавлении неравновесной электроконвекции из-за изменения знака заряда поверхности этих мембран. Последнее связано со специфической адсорбцией ионов кальция на поверхности

мембраны при её длительной эксплуатации в процессе электродиализа;

– показано, что учет потенциала жидкостного соединения на границе электрод/раствор позволяет существенно улучшить оценку чисел переноса воды в анионообменных мембранах при использовании уравнения Скачарда (косвенный метод).

**Теоретическая и практическая значимость** проведенного исследования заключается в том, что:

– представлены результаты, демонстрирующие значительное повышение электропроводности и селективности анионообменных мембран при заполнении их макропор полимерами пиррола;

– использование в процессе электродиализа анионообменных мембран, поверхность которых модифицирована полимерами пиррола, позволяет уменьшить скорость каталитической диссоциации воды в сверхпредельных токовых режимах;

– применение мембраны СМХ со специфически адсорбированными на её поверхности ионами кальция, формирующими тонкий слой с зарядом, противоположным заряду фиксированных групп, позволяет селективно разделять противоионы в электродиализе смешанного раствора NaCl и CaCl<sub>2</sub>;

– данные по селективности (числа переноса противоионов), получаемые на этапе изучения диффузионной проницаемости и электропроводности ионообменных мембран, могут использоваться для расчета выхода по току при электродиализе умеренно концентрированных растворов электролитов.

**Достоверность научных результатов** не вызывает сомнений и подтверждается использованием комплекса современных методов исследования электрохимических свойств ионообменных мембран с применением высокоточного оборудования. Полученные результаты хорошо воспроизводимы и не противоречат литературным данным. Результаты работы были неоднократно апробированы в виде докладов на международных и российских научных конференциях (опубликовано 9 тезисов докладов), а также представлены в реферируемых журналах (опубликовано 7 статей, рекомендуемых ВАК РФ).

Диссертационная работа Рулевой Валентины Дмитриевны по **содержанию и структуре** полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Работа хорошо структурирована, состоит из списка обозначений и сокращений, оглавления, введения, шести глав, заключения, списка литературы. Она изложена на 194 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц, 52 рисунка и 252 литературных источника.

Во **введении** диссертации сформулированы обязательные части по актуальности, степени разработанности, научной новизне, теоретической и

практической значимости работы, методологии и методам диссертации, положениям, выносимым на защиту, степени достоверности результатов проведенных исследований, определены цель и задачи исследования.

**Первая глава** представляет собой аналитический обзор литературы. В ней представлено описание структуры ионообменных мембран на основе микрогетерогенной модели. Рассмотрены возможности использования методов вольтамперометрии и хронопотенциометрии для изучения транспортных характеристик ионообменных мембран. Приведен анализ публикаций, в которых обсуждается влияние различных параметров на процесс электродиализа умеренно и сильно концентрированных растворов электролитов. Представлен обзор работ в области использования проводящих полимеров пиррола для улучшения характеристик ионообменных мембран.

Во **второй главе** дано описание объектов исследования и экспериментальных методов, которые были использованы для их изучения.

В **третьей главе** представлены результаты оценки селективности широкого круга коммерческих ионообменных мембран, полученные на основе анализа экспериментальных данных об их диффузионной проницаемости и электропроводности. Данные по электропроводности описаны с использованием понятия «кажущаяся объемная доля межгелевых промежутков» ( $f_{2app}$ ), что позволило облегчить интерпретацию данной зависимости в широком диапазоне концентраций. Селективность ионообменных мембран предложено качественно оценивать по высоте максимума скачка потенциала на хронопотенциограммах в сверхпредельных токовых режимах.

В **четвертой главе** описаны результаты модифицирования коммерческих мембран полимерами пиррола. Показано, что такое модифицирование может приводить к значительному уменьшению диффузионной проницаемости мембран из-за заполнения макропор, по которым осуществляется неселективный транспорт ионов. Для некоторых мембран в результате модифицирования наблюдается увеличение их электропроводности. Однако при использовании в электрическом поле происходит резкое увеличение сопротивления мембран из-за потери полипирролом проводящих свойств.

В **пятой главе** представлены вольтамперные характеристики мембран СМХ, СЖМС-5, Ralex СМН в растворе  $\text{CaCl}_2$ , и показано, что увеличение времени проработки мембран под током приводит к росту длины наклонного плато предельного тока. Установлено, что увеличение скачка потенциала, при котором начинает развиваться неравновесная электроконвекция, обусловлено изменением знака заряда поверхности мембраны вследствие специфической адсорбции на ней ионов кальция. Показано, что использование мембраны СМХ со слоем специфически адсорбированных ионов для электродиализной обработки смешанного раствора хлоридов натрия и кальция позволяет

селективно разделять катионы.

В *шестой главе* диссертации показан подход косвенного определения чисел переноса воды из истинных и кажущихся чисел переноса противоионов. При этом впервые расчет чисел переноса воды проведен с учетом потенциала жидкостного соединения. Описанный способ позволил получить для анионообменных мембран числа переноса воды, совпадающие, в пределах погрешности, с числами переноса воды, определенными напрямую (объемным методом). Данные по селективности мембран, полученные в третьей главе, были использованы для оценки выхода по току процесса электродиализа умеренно концентрированных растворов.

В *заключении* суммированы основные результаты, сделаны обоснованные выводы по работе, указаны перспективы дальнейших исследований.

Автореферат полностью отражает основные результаты диссертационной работы.

Работа Рулевой В.Д. выполнена на высоком научном уровне и производит положительное впечатление. Несмотря на это, при прочтении возникли следующие **замечания и вопросы**:

1. В диссертации приведены и исследованы свойства различных модификаций мембран МА-41 и СЖМА-3 полимерами пиррола. Однако нет объяснений тому, как подбирались соотношения концентраций мономера и окислителя для осуществления полимеризации пиррола.

2. Проводилась ли оценка количества катионов кальция в камерах, прилегающих к мембране, при получении вольтамперных характеристик в растворах  $\text{CaCl}_2$ ? Эта информация могла бы ответить на вопрос о количестве адсорбированного на поверхность мембраны кальция.

3. В пятой главе представлены результаты, согласно которым специфическая адсорбция ионов кальция на поверхности катионообменных мембран является обратимой в случае их выдерживания в растворе хлорида натрия. При этом мембрану со слоем адсорбированных на ней ионов кальция предлагается использовать для разделения смесей, содержащих ионы кальция и натрия совместно. Насколько долговечными будут свойства такой мембраны при переработке смесей одно- и двухзарядных ионов?

4. В работе встречаются опечатки, а также синтаксические и пунктуационные ошибки.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку обсуждаемой диссертационной работы и носят дискуссионный характер.

**Заключение.** Диссертационная работа Рулевой Валентины Дмитриевны на тему «Электрохимические характеристики коммерческих и модифицированных ионообменных мембран и их влияние на процесс электродиализа умеренно концентрированных растворов электролитов»

представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой решена актуальная научная задача мембранной электрохимии, связанная с повышением эффективности процесса электродиализа умеренно концентрированных растворов. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы. Диссертация соответствует паспорту специальности ВАК 1.4.6. «Электрохимия» в частях 1, 5, 7, а также отвечает требованиям п.п. 9-11, 13-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми действующими изменениями), а ее автор – Рулева Валентина Дмитриевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки).

Официальный оппонент:

кандидат химических наук (05.17.18 – Мембраны и мембранная технология), заведующий лабораторией «Извлечение и утилизация диоксида углерода» ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Баженов Степан Дмитриевич  
17.11.2023

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

Почтовый адрес: 119991 г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 29

Телефон: +7 (495) 647-59-27; эл. почта: sbazhenov@ips.ac.ru

Подпись Баженова С.Д. заверяю.



Я, Баженов Степан Дмитриевич, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

С.Д. Баженов