

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 наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки)

Актуальность темы. Тема работы связана с процессом получения органических кислот и аминов методом электродиализа. Несмотря на интенсивность исследований, проводимых в последние десятилетия, остается много нерешенных задач в области применения электромембранных систем, сложность которых определяется использованием несимметричных многокомпонентных ячеек с электролитами различной природы. В частности, остается открытым вопрос какой вклад дает каждая мембрана в интегральные характеристики мембранного блока. С другой стороны, свойства самих ионообменных мембран (перенос ионов или диффузия), в свою очередь, зависят от ряда факторов (например, концентрации компонентов раствора и плотности электрического поля). На сегодняшний день механизм ионного переноса через мембраны, находящиеся в несимметричных многокомпонентных системах, также остается неизвестным.

В связи с этим цель, поставленная в работе Карпенко Т.В., – 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 вполне актуальной. Актуальность и важность проблематики данной диссертационной работы дополнительно подтверждается поддержкой этой тематики грантами Российского научного фонда, Российского фонда фундаментальных исследований и другими научными программами.

В работе Карпенко Т.В. получен ряд **новых научных результатов**, имеющих теоретическую и практическую ценность. К наиболее важным, на мой взгляд, результатам можно отнести следующие:

1. Разработан метод определения потоков ионов через индивидуальные мембраны, используемые в несимметричных системах.
2. Определены потоки ионов через анион- и катионообменные мембраны в электромембранных системах, содержащих амины и органические кислоты.
3. Было показано, что сравнительно низкие числа переноса аминов и органических кислот связаны с диффузионной стадией их переноса через анион- и катионообменные слои биполярной мембраны.
4. Показано особое влияние pH раствора и плотности электрического тока на величину коэффициента проницаемости исследуемой анионообменной и двухслойной мембран, используемых в процессе разделения малоновой и уксусной кислот.

Полученные результаты развивают **теоретические** представления о процессе электродиализного разделения органических молекул с помощью моно-и биполярных гетерогенных мембран. **Практическая ценность** результатов работы заключается в предложенных методах определения потоков ионов через ионообменные мембраны и безреагентного получения аминов и органических кислот из их солей.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается применением комплекса современных физико-химических и электрохимических методов анализа,

согласованностью полученных результатов с известными в литературе. Работа прошла неоднократную апробацию в виде докладов на научных конференциях разного уровня, довольно полно опубликована в реферируемых журналах.

По материалам диссертации опубликовано 15 печатных работ, из них 4 статьи в реферируемых журналах, входящих в системы цитирования WoS и Scopus и рекомендуемых ВАК РФ для публикации результатов диссертаций по специальности 1.4.6. Электрохимия, а также в 11 тезисах докладов в сборниках международных и российских конференций.

Диссертация Карпенко Т.В. по **содержанию и структуре** полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Работа достаточно хорошо структурирована, состоит из 6 глав, изложена на 145 страницах, содержит аккуратно оформленные иллюстрации, рисунки и включает 161 библиографическое наименование в списке цитируемых работ.

Во *введении* к диссертации поставлена практическая и научная актуальность исследуемой темы и показана степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи, выделены новые научные результаты, полученные в работе, их теоретическая и практическая значимость, достоверность, личный вклад автора и суммированы основные положения работы, выдвигаемые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературы, включающий анализ современного состояния проблемы влияния органических компонентов на ионный перенос через моно- и биполярные ионообменные мембраны в электродиализных установках для получения органических кислот.

Вторая глава описывает объекты исследования и методические особенности проводимых экспериментов и обосновывает используемые в работе методы анализа и характеристики получаемых материалов.

В *третьей главе* изложено описание разработанного метода для определения потоков и чисел переноса ионов через исследуемые мембраны в несимметричных многокомпонентных системах. Проведены экспериментальные проверки методов определения потоков и эффективных чисел переноса ионов, как индивидуальных (анион- и катионообменных), так и биполярных исследуемых мембран в системах, содержащие органические кислоты и амины. Показано, что через биполярную мембрану диффузионный поток и эффективные числа переносов сульфатных ионов выше, чем ионов натрия.

Четвертая глава посвящена исследованию электрохимических характеристик анионообменных и биполярных мембран, которые могут быть использованы при получении метиламина, диметил- и диэтиламинов, этилендиаминов из их средних солей серной кислоты. Приведены результаты исследований электродиализных процессов получения аминов из растворов солей. Показано, что диффузионный перенос через анионообменную мембрану Ralex АМН солей аминов различной природы уменьшается с ростом их молярной массы. При электродиализном получении аминов из их солей при разных плотностях тока удельная электропроводность раствора, циркулирующего через камеры электродиализатора, уменьшается. И это значение близко к значениям чистого амина.

В *пятой главе* рассматриваются результаты исследований электрохимических характеристик биполярных и катионообменных мембран в системах, содержащих

уксусную, малоновую, лимонную кислоты и их натриевые соли. Показано, что увеличение дифференциальных коэффициентов диффузионной проницаемости мембраны Ralex СМН по отношению к солям органических кислот с уменьшением их концентрации объясняется появлением в мембранной системе гидроксида натрия, образующегося в результате гидролиза анионов этих солей. Как и в случае систем, содержащих амины, к концу электродиализного процесса получения органических кислот удельная электропроводность раствора, циркулирующего через камеры электродиализатора, снижается до значений, близких к электропроводности чистых органических кислот.

В шестой главе представлены результаты исследования селективности анионообменной мембраны Ralex АМН и двухслойной мембраны Ralex АМН|МФ-4СК при переносе малоновой и уксусной кислот. Показана возможность эффективного управления процессом разделения этих кислот с помощью регулирования плотности тока и pH раствора.

В заключении суммированы основные результаты и сделаны выводы по работе.

Сделанные **выводы** не противоречат результатам работы и являются обоснованными. Работа Карпенко Т.В. содержит обоснованное заключение и положения и выполнена на высоком научном уровне. Автореферат полностью отражает основные результаты диссертации. Тем не менее, по работе есть ряд **замечаний и вопросов**:

1. По всему тексту разные размерности единиц площади (дм^2 , см^2). Желательно придерживаться использования единой размерности.
2. На стр. 53 (рис. 26) и на странице 97 (рис. 44) представлены годографы импеданса биполярной мембран. Однако на спектрах не указаны частоты. В описании годографа на рисунке 26 стр. 52 текста диссертации говорится, что *«абсцисса минимума в левой (высокочастотной) части которого на оси абсцисс определяет сопротивление, равное сумме сопротивлений монополярных (катионообменной и анионообменной) областей биполярной мембраны и сопротивлений слоев растворов около мембраны (R_∞). Точка пересечения правой (низкочастотной) части спектра с осью абсцисс определяет сопротивление всей мембраны, в которое вносят вклад все слои мембранной системы (R_0)»*. Из этого утверждения не понятно, за что отвечает отсечка на оси действительного сопротивления (R_∞) в высокочастотной части спектра и за что отвечает сопротивление (R_0) в низкочастотной области? Из текста, приведенного в диссертации, следует, что эти отсечки соответствуют одной и той же величине.
3. На стр. 56 (рис. 28) появляются сокращения растворов и соединений, расшифровка которых появляется только на 61 странице текста диссертации.
4. На стр. 57 во втором абзаце текста говорится о том, что мембрану высушивали «до воздушно-сухого состояния». Относительная влажность воздуха очень сильно меняется в зависимости от условий окружающей среды. Поэтому непонятно контролировалась ли влажность мембраны, и если да, то какой вклад наличие воды в порах мембраны дает в изменении концентрации растворов при электродиализе, т.к. содержание воды может дать погрешность при расчете концентраций щелочей и кислот.
5. Почему диэтиламин циклировали при скорости плотности тока в 2; 2,5 и 3 А/дм², тогда как остальные измерения для остальных аминов производили только при 2 А/дм² (стр. 58)

6. Во второй и третьей главе у автора в тексте много раз указывается фактически один и тот же метод определения количества перенесенного компонента через мембрану, который можно было бы описать один раз во второй главе и не возвращаться к этому более. А именно, речь идет про титрование пробы автоматическим титратором Titroline 6000 тем или иным раствором щелочи или кислоты в зависимости от типа процесса.
7. На рис. 31 представлены зависимости концентрации ионов и молекул в растворах кислот от pH раствора. Однако на оси абсцисс в глаза бросается значение $\text{pH} = -1$. Концентрации кислот слишком малы, чтобы можно было рассчитать pH как отрицательное число. Почему построение графика начала концентрационной зависимости кислот начинается с «минус 1»?
8. На стр. 59 встречается такой термин – «*ядерный фильтр*». Терминология выбрана не совсем удачно. Предполагаю, что автор имел в виду *трековую мембрану* (такой термин принят в научной среде).
9. В описании реакции в основно-солевой камере на стр. 69. реакция не уравновешена.
10. На стр. 82 (рис. 36) не совсем понятно, как через катионообменную мембрану миграция аниона As^- и при этом стрелка, указывающая направление потока, указана не только пунктирным (нежелательные процессы), но и обычной линией?
11. В табл. 2 на стр. 92 наблюдается очень большая ошибка при расчете потока амина, например, в растворе диэтиламин-серная кислота от 40% (при плотности тока 3 А/дм^2) до 300% (при плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$). Наблюдается тенденция, чем меньше плотность тока, подаваемая на электродиализное устройство, тем больше ошибка при определении электромиграционных потоков. С чем это связано?
12. На рис. 60б и 61б диссертации дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости мембран Ralex CMH и МК-40 аппроксимировали прямой, тогда как прямая не описывает полученное поведение. Использование данной аппроксимации требует объяснения.

Диссертация написана хорошим языком и логично выстроена, что свидетельствует о глубоком знании автором вопросов, связанных с темой исследования. В оформлении диссертации имеются некоторые крайне незначительные погрешности и опечатки:

- на странице 45, 59 и 78 указаны марки одного и того же анионита с разным написанием АВ-17 и АВ-17-8, соответственно;
- на рис. 30 и 35 пропущены некоторые буквы при сокращении наименований растворов, например, NaA вместо NaAc, HA вместо HAc;
- на рис. 49 стр. 102 в подписи к рисунку повторяется фраза «*при разных скоростях циркуляции растворов*»;
- на стр. 104 в тексте диссертации указано, что на рис. 51а должно быть четыре кривых. Тогда как на графике присутствуют только 3. На 14 стр. автореферата на рис. 7 кривые присутствуют в полном объеме;
- на 15 стр. текста автореферата вместо «... через анионообменные мембраны Ralex CMH и МК-40...» должно быть «... через катионообменные мембраны Ralex CMH и МК-40...».

Несмотря на высказанные замечания, стоит признать, что они не влияют на общую положительную оценку данной работы и носят в основном дискуссионный или рекомендательный характер.

Заключение. Диссертация Карпенко Татьяны Валерьевны на тему "Перенос ионов в электромембранных системах для получения органических кислот и аминов" является законченной научно-квалификационной работой. Работа полностью соответствует требованиям п.п. 9-11, 13-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации N 842 от 24 сентября 2013 г. со всеми последующими изменениями, и паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия в пп. 5, 7 и 10, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки).

Официальный оппонент:

Старший научный сотрудник Лаборатории супериоников
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Федеральный исследовательский
центр проблем химической физики и медицинской
химии Российской академии наук
Кандидат химических наук (02.00.04 - физическая химия)

Каюмов Руслан Рифатович

25.07.2023 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный
исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской
академии наук

Адрес: 142432, г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, 1

www.icp.ac.ru

тел. (49652)25474

E-mail: kayumov@icp.ac.ru

"Личную подпись Р.Р. Каюмова заверяю"
Заместитель директора ФИЦ ПХФ и МХ РАН
Кандидат физико-математических наук



Е.В. Голосов

Я, Каюмов Руслан Рифатович, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.