

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Носовой Елены Николаевны на тему «Влияние реакций протонирования анионов слабых кислот на кинетику процесса биполярного электродиализа ацетат и карбонат содержащих растворов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

### Актуальность темы диссертационной работы

Диссертационная работа Носовой Елены Николаевны представляет собой комплексное теоретическое и экспериментальное исследование, направленное на решение существующих научных и технологических проблем в области электрохимических мембранных процессов разделения, концентрирования и конверсии веществ. Классический подход в химической технологии, при котором стадии химической реакции и разделения продуктов разделены во времени и пространстве, зачастую ограничен термодинамическим равновесием. Интеграция этих стадий в одном аппарате позволяет смещать равновесие за счет удаления продуктов, что увеличивает конверсию и селективность. Электромембранные процессы, в частности электродиализ и биполярный электродиализ, представляют собой перспективные методы разделения, концентрирования и конверсии веществ. Под действием электрического тока на границе ионообменная мембрана/раствор и в биполярной области протекает реакция диссоциации воды. Образовавшиеся ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , взаимодействуя с компонентами раствора (например, анионами слабых кислот), могут целенаправленно изменять их свойства, обеспечивая эффективное разделение. Реакции протонирования анионов слабых кислот в объеме раствора влияют на кинетику электродиализа, селективность и транспортные свойства мембран, и характеристики процесса электродиализа в целом. Исследование этих аспектов является актуальной научной задачей, решение которой позволит целенаправленно управлять процессом для получения целевых продуктов с высокой чистотой и выходом.

Таким образом, диссертационная работа Носовой Е.Н., посвященная исследованию кинетики биполярного электродиализа, осложненного реакциями протонирования анионов слабых кислот, является актуальной и вносит существенный вклад в развитие современных мембранных технологий разделения и конверсии веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского научного фонда (проект № 22-23-00357, № 22-13-00439), Кубанского научного фонда (проект № МФИ-20.1/110) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-08-01172), что также подтверждает актуальность темы работы и востребованность электромембранных технологий в процессах разделения и конверсии веществ различной природы как в Краснодарском крае, так и в РФ в целом.

## Общая характеристика работы

Диссертационная работа Носовой Е.Н. по структуре и содержанию полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она состоит из списка обозначений и сокращений, содержания, введения, 4 глав, заключения, списка использованной литературы. Работа изложена на 117 страницах машинописного текста, включая 8 таблиц, 29 рисунков и 169 литературных источника.

Во **введении** изложена актуальность темы исследования, определены цель и основные задачи работы, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость, приведены сведения о личном вкладе автора и достоверности полученных результатов, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен литературный обзор по тематике диссертационного исследования. Систематизированы современные представления о процессах переноса в электромембранных системах в присутствии ионов слабых электролитов. Проанализированы особенности протекания реакций протонирования-депротонирования на границе мембрана/раствор и в объеме камер электродиализного аппарата. Рассмотрены принципы работы и применения биполярного электродиализа для получения кислот и оснований, в том числе слабых органических кислот. Обобщены данные о влиянии слабых электролитов (органических кислот) на физико-химические свойства ионообменных мембран. Выявлены недостаточно изученные аспекты, в частности, влияние химических реакций в объеме раствора на кинетику и селективность процесса.

Во **второй главе** описаны объекты исследования (гетерогенные ионообменные мембраны, биполярные и асимметричные биполярные мембраны), методики их изготовления и модификации. Приведены детализированные методы исследования транспортных характеристик мембран (электропроводность, диффузионная проницаемость, вольтамперные характеристики). Описаны методики проведения электродиализных процессов: схемы и условия проведения экспериментов в различных конфигурациях мембранных пакетов электродиализных аппаратов, а также методы аналитического контроля состава растворов.

**Третья глава** посвящена исследованию процесса биполярного электродиализа, осложнённого химической реакцией протонирования ацетат-аниона. Представлена разработанная кинетическая модель процесса, учитывающая конкурентный перенос ионов и протекание химической реакции. Проведено экспериментальное и теоретическое исследование конверсии ацетата натрия в уксусную кислоту. Установлено, что максимальная степень конверсии лимитируется конкуренцией потоков ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$  через катионообменную мембрану. Изучено влияние слабых органических кислот на электропроводность мембран. Показано, что использование тонких камер обессоливания и введение фонового электролита повышает эффективность

процесса. Экспериментально доказана возможность разделения смесей электролитов разной природы с использованием асимметричных биполярных мембран в "смешанном режиме".

В четвертой главе изучено влияние протекания реакции протонирования карбонат-анионов с последующим удалением продукта реакции  $\text{CO}_2$  из системы на удельные характеристики процесса биполярного электродиализа. Проанализированы кинетические зависимости концентрации получаемых щелочей, результаты изменения pH в камерах аппарата, а также состав и чистота целевых продуктов.

В заключении суммированы основные результаты и сделаны обоснованные выводы по работе.

### **Соответствие содержания автореферата основным положениям диссертации**

Содержание автореферата полностью соответствует основным разделам и положениям диссертации, вместе с опубликованными работами в полной мере отражает ее содержание.

### **Научная новизна диссертационной работы**

Основные положения и выводы диссертационной работы являются новыми и имеют важное значение для теоретического описания и обобщения переноса ионов в процессах разделения и конверсии веществ различной природы с использованием электромембранных технологий. Работа вносит значительный вклад в развитие научных и прикладных основ интенсификации электромембранных процессов. Наиболее важные результаты, характеризующие новизну работы:

Впервые установлен и объяснен аномальный характер электропроводности анионообменных мембран в растворах карбоновых кислот: в концентрированных растворах проводимость лимитируется гелевой фазой мембраны, а ее рост при разбавлении обусловлен увеличением вклада межгелевой фазы вследствие повышения степени диссоциации слабой кислоты.

Разработана кинетическая модель биполярного электродиализа, комплексно учитывающая конкуренцию потоков ионов  $\text{Na}^+/\text{H}^+$  через катионообменную мембрану и параллельное протекание химической реакции протонирования в растворе, что позволило качественно и количественно описать процесс конверсии ацетата натрия.

Показано, что связывание протонов в объеме раствора кислотной камеры предотвращает протонирование ионогенных групп катионообменного слоя биполярной мембраны, что увеличивает долю ионизированных фосфорнокислотных групп и улучшает удельные характеристики процесса электромембранной конверсии карбонат содержащей соли в щёлочь.

## **Теоретическая значимость диссертационной работы**

Установленные закономерности влияния реакций протонирования-депротонирования анионов слабых кислот на электротранспортные характеристики ионообменных мембран и кинетику биполярного электродиализа расширяют фундаментальные представления о взаимосвязи химического равновесия в растворе и массопереноса через мембраны. Разработанная математическая модель позволяет прогнозировать поведение многокомпонентных систем, содержащих ионы слабых кислот, что создает основу для целенаправленного управления процессами мембранного разделения.

## **Практическая значимость диссертационной работы**

На основе выявленных закономерностей разработаны эффективные методы интенсификации электромембранных процессов: использование тонких межмембранных рамок для снижения энергозатрат; введение фонового электролита для достижения 100 % конверсии солей слабых кислот; применение асимметричных биполярных мембран для селективного разделения ионов. Предложенные решения позволяют создать эффективные технологии получения органических кислот и щелочей.

**Достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и сделанных выводов** подтверждается большим объемом проведенных экспериментальных исследований, применением стандартных методик и комплекса современных методов исследования электрохимических свойств ионообменных мембран и их селективности в процессе разделения смешанного раствора, при этом полученные результаты хорошо воспроизводимы и не противоречат литературным данным на подобных системах.

## **Апробация работы**

По теме диссертации опубликовано 15 научных работ, в том числе в 4 статьях, опубликованных в изданиях, включенных в наукоемкие базы данных Scopus и Web of Science. Результаты диссертационного исследования представлены и обсуждены на 11 всероссийских и международных научных конференциях. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений.

## Замечания по диссертационной работе

Следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже замечаний:

1. При разделении смеси хлоридов и ацетата натрия в системе с ассиметричной биполярной мембраной (аБПМ) была выбрана плотность тока  $10 \text{ мА/см}^2$ , соответствующая «смешанному» режиму работы мембраны. Получены коэффициенты разделения, значительно превышающие соответствующие величины по сравнению с традиционным электродиализом с монополярными мембранами. Показано, что удалость достичь 100 % конверсии ацетата натрия в уксусную кислоту. Однако, из информации, представленной в разделе 3.7 работы, невозможно определить время полной конверсии и конкретные экспериментальные условия процесса, марку катионообменной мембраны. Кинетические зависимости концентраций ионных компонентов и pH приведены для тока  $10 \text{ мА/см}^2$  в диапазоне для 1 ч и 3 ч. соответственно (рис. 25) Степень превращения ацетата натрия - при токе  $33,3 \text{ мА/см}^2$  в диапазоне рабочего времени 1 ч. (рис. 26). В последнем случае величина предельной плотности тока на катионообменной гетерогенной мембране, составляющей кислотную камеру, превышена ~ в 1,4 раза (табл. 4 стр. 62). Это осложняет анализ процесса из-за поступления в камеру ионов гидроксидов вследствие каталитической реакции диссоциации воды в растворе на границе с монополярной мембраной. Каким образом оценивались потери целевого компонента (уксусной кислоты) за счет молекулярной диффузии через мембраны?

2. Для увеличения эффективности процесса электродиализной переработки уксусной кислоты соискатель предлагает уменьшить толщину камеры обессоливания или добавить фоновый электролит. На какие количественные характеристики и показатели процесса влияет каждый из них? В чем состоит различие механизма воздействия установленных эффектов? Какой из приёмов является более результативным?

3. В главе 4, посвященной получению гидроксидов щелочных металлов из их солей методом биполярного электродиализа, представлен сравнительный анализ ряда технологических показателей процессов для карбонатов и сульфатов, однако отсутствует их экономическая оценка. Целесообразно было бы привести расчеты удельных затрат на получение гидроксидов из разных видов сырья. Такой анализ позволил бы более полно обосновать практическую целесообразность применения разработанных процессов для конкретных видов солей.

4. Оценка степени достоверности экспериментальных результатов и адекватность математических моделей обычно обеспечивается применением методов статистической обработки. В диссертационной работе практически отсутствует указание случайных погрешностей измеряемых величин, оценка их доверительных интервалов. Доверительные интервалы измеренных экспериментальных величин указаны частично лишь для электропроводности гетерогенных ионообменных мембран в растворах органических кислот (рис.

20 стр. 76). Сходимость результатов теоретических расчетов по разработанной математической модели с экспериментальными данными соискатель оценивает визуальным сравнением соответствующих кинетических зависимостей концентраций, величин рН и степени превращения ацетата натрия в уксусную кислоту. Почему не использовались универсальные критерии Фишера и Стьюдента, традиционно применяемые при проверке статистической гипотезы о принадлежности выборок расчетных и экспериментальных величин одной генеральной совокупности?

5. В диссертационной работе встречаются погрешности понятийного характера и использование некорректной терминологии:

- не удачно дана формулировка названия подраздела 3.7 «Разделение смеси сильного и слабого электролита в системе с асимметричной биполярной мембраной». Объектами исследования являлись соли хлорид и ацетат натрия. Исходя из общепринятых в химии понятий и формулировок, возникает вопрос: какая из солей проявляет в водном растворе свойства слабого электролита? Ацетат натрия - соль, образованная слабой кислотой и сильным основанием, является сильным электролитом. После полной электролитической диссоциации соли в водном растворе ацетат-ион подвергается обратимому протолизу, выполняя функцию слабого основания, так как сопряжён со слабой уксусной кислотой.

Имеются погрешности в оформлении работы:

- на стр. 53, рис. 13: есть неточности в схеме элементарной ячейки для конверсии карбонатсодержащих солей; имеются неудачные выражения и опечатки: «при возвращении по средству диффузии» (стр. 18, 52); ион слабого электролита ацетат (стр. 52 и др.).

Сделанные выше замечания не снижают общей высокой оценки и научной ценности результатов и не подвергают сомнению выводов представленной диссертационной работы.

## Заключение

Диссертационная работа Носовой Е.Н. на тему «Влияние реакций протонирования анионов слабых кислот на кинетику процесса биполярного электролиза ацетат и карбонат содержащих растворов» является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные решения и разработки в области электромембранного разделения многокомпонентных растворов. Полученные результаты по созданию математической модели, исследованию транспортно-кинетических закономерностей и разработке методов интенсификации биполярного электролиза с участием анионов слабых кислот имеют существенное значение для развития современных мембранных технологий.

Работа соответствует п. 1, 5, 7 паспорта специальности 1.4.6. Электрохимия.

Диссертационная работа «Влияние реакций протонирования анионов слабых кислот на кинетику процесса биполярного электролиза ацетат и карбонат содержащих растворов» отвечает требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), в том числе п.п. 9-11, 13, 14 а ее автор – Носова Елена Николаевна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

**Официальный оппонент:**

доктор химических наук  
(научная специальность 02.00.05 – Электрохимия)  
профессор, профессор кафедры аналитической химии  
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

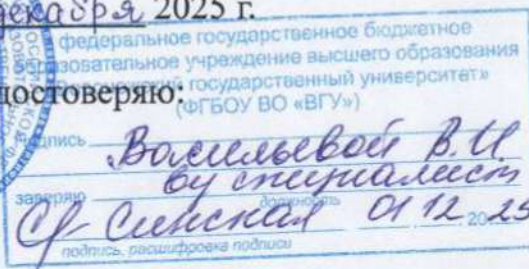
В.И. Васильева

Васильева Вера Ивановна

Подпись Васильевой Веры Ивановны удостоверяю.



«01» декабря 2025 г.



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»  
394018, Россия, г. Воронеж, Университетская площадь, 1  
тел.: +7 (473) 220-08-28  
e-mail: [viv155@mail.ru](mailto:viv155@mail.ru)

Я, Васильева Вера Ивановна, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

В.И. Васильева

/ Васильева В. И./