

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Утина Станислава Викторовича «Исследование процесса безреагентной коррекции рН разбавленных растворов электролитов и природных вод электродиализом с биполярными и анионообменными мембранами», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия

Рецензируемая работа Утина Станислава Викторовича представляет собой большое и интересное с научной и практической точек зрения исследование. Диссертация содержит богатый экспериментальный материал, полученный с помощью современных методов исследования, а обсуждение результатов, выводы и рекомендации носят достоверный характер и не вызывают сомнений. **Поставленная в диссертации цель работы**, связанная с исследованием электромембранной коррекции рН растворов электролитов в электродиализных ячейках с биполярными и анионообменными мембранами **является актуальной**, поскольку безреагентная корректировка кислотности растворов позволяет разрабатывать технологические процессы с пониженным объёмом стоков.

Отмечу, что проблемы, связанные с исследованием сдвига равновесия диссоциации воды на межфазных границах биполярных и монополярных мембран, изучаемые автором и его научным руководителем профессором Заблоцким Виктором Ивановичем, являющимся признанным лидером в этой области, в настоящей работе получили новое современное воплощение.

Во-первых, большинство работ в этой области посвящено электродиализу с биполярными мембранами применительно к процессу конверсии солей с получением кислот и оснований, тогда как электродиализная корректировка кислотности разбавленных растворов в настоящее время мало изучена. Во-

вторых, привлечение для такого рода процессов асимметричных биполярных мембран позволяет не только контролировать величину рН разбавленных растворов электролитов, но и одновременно обессоливать такие растворы. В третьих, автор диссертации со своим научным руководителем демонстрирует возможность направленного варьирования электрохимических свойств асимметричных биполярных мембран путём введения в биполярную область каталитически активных в реакции диссоциации воды ионполимеров.

Диссертация Станислава Утина изложена на 164 страницах и содержит введение, пять глав, выводы, список литературы из 209 наименований и 3 приложения.

В диссертации используются и совершенствуются известные методики, например методика измерения чисел переноса ионов через анионообменные мембраны с контролем значений рН и концентрации (раздел 2.2), а также разработаны новые: коррекция рН разбавленных растворов (Раздел 2.3).

Важным и новым результатом данной диссертации является детальное исследование электродиализной коррекции рН разбавленных растворов как сильных электролитов, так и слабых электролитов, в которых протекают химические реакции (глава 3). При этом обнаружено снижение выхода по току кислоты и щёлочи вследствие генерации ионов гидроксония и гидроксила на межфазных границах анионообменных мембран МА-40 и отсутствие такого эффекта для систем с сильноосновными мембранами МА-41.

В диссертации представлены математические модели для коррекции рН разбавленного раствора хлорида натрия (раздел 3.1.3) и для процесса коррекции рН умягчённой воды карбонатного класса (раздел 3.2.2). Использование в последней модели предельных соотношений внешнедиффузионной кинетики позволяет рассчитывать эффективные числа переноса анионов на основании основных ионных характеристик (концентрации, зарядовых чисел и коэффициентов диффузии).

Важной особенностью диссертационной работы является привлечение для корректировки рН разбавленных растворов асимметричных биполярных мембран. С этой целью использовался сверхразветвлённый полимер Boltorn H20, который подвергался функционализации (введение карбоксильных и фосфорнокислотных ионообменных групп). Проведена характеристика таких мембран методами ИК- и ЯМР-спектроскопии (раздел 4.2) и кратко описано получение гибридных асимметричных биполярных мембран на основе мембран МА-41 и МФ-4СК (разделы 4.3 и 4.4)

Автор подробно сопоставляет вольтамперные характеристики различных асимметричных биполярных мембран, зависимости рН растворов на выходе из щелочных и кислотных камер от энергозатрат, а также выходы по току (раздел 4.5). При этом делается важный вывод о том, что разработанные гибридные мембраны могут составить конкуренцию лучшим промышленным мембранам.

Всё это, несомненно, определяет **научную значимость** диссертации Станислава Викторовича Утина.

Что касается **практической значимости** работы, то все перечисленные выше эффекты работают при обоснованном выборе пар мембран в процессе корректировки кислотности и щёлочности разбавленных растворов сильных и слабых электролитов. Особенно хотелось бы отметить обнаруженный эффект депротонирования третичных аминогрупп среднеосновных анионообменных мембран, вследствие чего происходит снижение скорости диссоциации воды при высоких значениях рН, что прогнозирует их использование в эффективных процессах электродиализного синтеза кислот и щелочей.

В работе приведены результаты, полученные при проведении коррекции рН подпиточной воды для котельной с использованием промышленного электродиализатора (глава 5).

Рассмотрение диссертационной работы Утина С.В. убеждает в том, что автором в процессе её выполнения разработаны и привлечены современные эффективные методики и модельные представления, что позволило получить

новые, в достаточной степени обоснованные и достоверные научные результаты. Априорные сведения об исследовании подробно обсуждены в главе 1 диссертации. Содержание автореферата, в основном, соответствует содержанию диссертации. Результаты диссертационной работы представлены в таких журналах, как «Электрохимия» и «Journal of Membrane Science», поддержаны грантами и представлены на научных конференциях

По представленному в диссертации материалу можно сделать несколько замечаний и задать следующие вопросы.

1. Обзор литературы занимает половину объёма диссертации, однако количество ссылок на работы, опубликованные в последние 10 лет, составляет менее одной четверти от общего количества обсуждаемых источников.
2. Главы диссертаций 3 и 4, в которых исследуются различные по составу и свойствам мембраны, в том числе асимметричные и модифицированные не коррелируют с главой 5, в которой используются, характеризуются и подвергаются замене мембраны МА-40 и МБ-1 в процессе корректировки рН воды для промышленной котельной
3. Цель работы, сформулированная автором на основании «Заключения по литературному обзору» (стр.68), не совпадает с приведённой на стр. 9 диссертации и стр.4 автореферата.
4. Рис. 33 диссертации (стр.82) и рис.3 автореферата (стр.9) разнятся: на кривой 2 в автореферате есть минимум, а на той же кривой в диссертации – нет. На стр.88 диссертации рис. 12 следует за рис.35.
5. По данным рис. 32 трудно судить о различиях в отклонениях значений рН от исходного для разных пар мембран, поскольку автор не приводит ошибок измерений рН. Данные об ошибках и статистические критерии, кстати, не приводятся при обсуждении и других результатов.

Сделанные замечания не являются принципиальными и не снижают положительной оценки диссертации. Полагаю, что диссертация Утина Станислава Викторовича представляет собой завершённую научно-квалификационную работу, которая по актуальности, новизне полученных результатов, теоретической и практической значимости полностью отвечает требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 года № 843, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Утин Станислав Викторович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия

Доктор химических наук
(02.00.05 – электрохимия), профессор
кафедры аналитической химии
ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный университет»

Бобрешова Ольга Владимировна

Почтовый адрес: 394006,
г. Воронеж, Университетская площадь, 1.
Тел.: +7(473)2208932
E-mail: bobreshova@chem.vsu.ru
07.12.2015 г.



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ВГУ»)	
Подпись	<i>Бобрешова О.В.</i>
заверяю	<i>Бердусова</i>
	<i>07.12.2015</i>
подпись, расшифровка подписи	