

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной работе и
исследовательской деятельности
ФГАОУ ВО «Южный федеральный
университет»

доктор химических наук
Метелица Анатолий Викторович

« 15 » ноября 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования «Южный федеральный университет»
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 диссертационной работы

В настоящее время актуальной задачей является рациональное использование водных ресурсов. Оптимальным решением этой проблемы современные ученые считают использование технологий замкнутого цикла в промышленности. Решение задачи обессоливания и одновременного концентрирования возможно с применением мембранных технологий, в частности, электродиализа с ионообменными мембранами. Данный метод может быть применен в качестве одной из ступеней переработки умеренно концентрированных технологических и природных растворов для получения чистой воды и более концентрированного раствора, который далее может быть доведен до более высокой концентрации с применением, например, предельного электродиализного концентрирования.

Работа Рулевой В.Д. является актуальной поскольку посвящена поиску ответа на вопрос, какие из электрохимических характеристик ионообменных мембран являются наиболее значимыми для процессов электродиализа умеренно концентрированных растворов электролитов. Кроме того, в работе исследуются свойства анионообменных мембран, модифицированных

полимерами пиррола для повышения их селективности и проводимости, получены количественные оценки эффективности применения модифицированных мембран для целей электродиализа умеренно концентрированных растворов электролитов.

Научная новизна диссертационной работы

Предложено ввести новое понятие «кажущаяся объемная доля межгелевых промежутков» (f_{2app}) при рассмотрении свойств ионообменных мембран в рамках микрогетерогенной модели. Использование этого понятия позволяет описывать электропроводность ионообменных мембран в растворах электролитов, концентрация которых существенно выше концентрации в точке изоэлектропроводности.

Установлена причина появления локального максимума (пика) скачка потенциала на хронопотенциограммах катионо- и анионообменных мембран, которая заключается в индуцированной током диффузии коионов в мембране к межфазной границе обедненный диффузионный слой/поверхность мембраны.

Обнаружено явление удлинения участка наклонного плато на вольтамперных характеристиках катионообменных мембран в растворах, содержащих ион кальция, вследствие специфической адсорбции ионов кальция на поверхности мембраны, которая приводит к изменению знака заряда ее поверхности. В результате в сверхпредельных токовых режимах происходит подавление электроконвекции.

Показано, что учет значения потенциала жидкостного соединения при расчете мембранного потенциала позволяет более точно оценивать числа переноса воды косвенным методом.

Значимость полученных результатов

Полученные в диссертационной работе результаты имеют прикладное и фундаментальное значение:

– использование полимеров пиррола в качестве модификаторов для анионообменных мембран позволяет значительно повысить электропроводность и селективность мембраны;

– применение некоторых модификаций поверхности анионообменных мембран полипирролом позволяет уменьшить процесс каталитической диссоциации воды на границе этой мембраны с обедненным раствором в сверхпредельных токовых режимах;

– специфически адсорбированные на поверхности мембраны СМХ ионы кальция позволяют сформировать слой с зарядом, противоположным заряду фиксированных групп. При использовании такой мембраны в

электродиализе смешанного раствора хлоридов натрия и кальция возможно проводить селективное разделение одно- и двухзарядных противоионов;

– числа переноса ионов в ионообменных мембранах, полученные с помощью измерения диффузионной проницаемости и электропроводности, могут быть использованы для расчета выхода по току в процессе электродиализа умеренно концентрированных растворов электролитов.

Обоснованность и достоверность научных результатов подтверждается использованием комплекса современных методов исследования электрохимических свойств ионообменных мембран. Полученные результаты хорошо воспроизводимы и не противоречат литературным данным. Результаты диссертационного исследования представлены в 16 научных работах, в том числе в 7 статьях, рекомендуемых ВАК РФ, 9 тезисах докладов на международных и российских конференциях.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Рулевой Валентины Дмитриевны выполнена на кафедре физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет». Представленная диссертационная работа по содержанию и структуре отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Работа состоит из списка обозначений и сокращений, оглавления, введения, шести глав, заключения, списка литературы, изложена на 194 страницах машинописного текста, включая 11 таблиц, 52 рисунка и 252 литературных источника.

Во **введении** соискатель аргументировано формулирует 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, четко определяя цель и основные задачи исследования.

Первая глава представляет собой подробный литературный обзор, в котором изложено использование микрогетерогенной модели для описания структуры и методов вольтамперометрии и хронопотенциометрии для изучения транспортных характеристик ионообменных мембран. Описаны модельные представления электроосмотического переноса воды и методы определения чисел переноса воды. Проведен анализ публикаций, посвященных описанию одно- и многоступенчатого процесса электродиализного концентрирования. Описано использование проводящих полимеров, в частности, полипиррола, для целей улучшения характеристик ионообменных мембран.

Во **второй главе** представлены объекты (коммерческие и модифицированные мембраны) и методы экспериментального исследования.

В **третьей главе** показаны основные результаты исследования удельной электропроводности и диффузионной проницаемости катионообменных и анионообменных коммерческих мембран, а также рассчитанная из этих характеристик селективность в отношении переноса противоионов. Описание удельной электропроводности ионообменных мембран в широком диапазоне концентраций выполнено с привлечением понятия «кажущаяся объемная доля межгелевых промежутков» (f_{2app}). На основании проведенной характеристики ионообменных мембран предложены рекомендации по выбору мембран для процесса электродиализа умеренно концентрированных растворов электролитов, а также осуществлен выбор объектов для модифицирования полимерами пиррола и исследования влияния ионов кальция на свойства мембран.

В **четвертой главе** представлены результаты по улучшению свойств коммерческих мембран МА-41 и СЖМА-3. Показано, что полимеры пиррола могут использоваться для заполнения макропор в анионообменных мембранах. Наблюдающееся при этом увеличение селективности, в основном, реализуется за счет значительного снижения диффузионной проницаемости. В некоторых случаях удается достичь увеличения электропроводности мембран. Увеличение селективности мембран в результате модифицирования более значительно для мембран с изначально более низкой селективностью. Модифицирование только одной из поверхностей анионообменной мембраны позволяет снизить скорость каталитической реакции диссоциации воды на межфазной границе обеднённый раствор/поверхность мембраны.

В **пятой главе** проведена оценка наличия ионов кальция в перерабатываемом растворе на поведение сульфокатионитовых мембран. Показано, что для мембран СМХ, СЖМС-5, Ralex СМН длительная эксплуатация в кальцийсодержащих растворах влияет только на их свойства, определяемые поверхностью мембраны. В частности, растёт длина наклонного плато предельного тока на вольтамперных характеристиках с увеличением времени их проработки под током из-за смещения в область более высоких скачков потенциала, при котором начинает развиваться неравновесная электроконвекция. Показано, что это явление обусловлено изменением знака заряда поверхности мембраны вследствие специфической адсорбции ионов кальция, что может быть использовано для формирования на поверхности мембраны слоя с противоположным знаком заряда,

позволяющим осуществлять селективное разделение одно- и двухзарядных катионов из эквинормальной смеси.

В **шестой главе** обсуждается влияние чисел переноса воды и селективности мембран на эффективность процесса электродиализа умеренно концентрированных растворов. В диссертационной работе впервые расчет чисел переноса воды дополнен учетом потенциала жидкостного соединения, влияющим на кажущееся число переноса. Показано, что этот подход позволяет более реалистично оценивать числа переноса воды в мембранах. Результаты оценки селективности мембран использованы для оценки выхода по току процесса электродиализа умеренно концентрированных растворов. Показано, что данный подход совпадает с расчетом выхода по току по методу Гитторфа.

Общие замечания

Диссертационная работа Рулевой В.Д. производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже вопросов и замечаний:

1. Чем обусловлено применение метода хронопотенциометрии для оценки селективности мембран в разбавленных ($0,02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) растворах электролитов, если в диссертационной работе исследовался процесс электродиализа умеренно концентрированных ($0,1-1,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) растворов?

2. Насколько соответствует действительности расположение полимеров пиррола в макро- и мезопорах мембраны на рисунке 33? Возникают ли между полимерами пиррола и гидрофобными участками матрицы химические связи в результате модифицирования анионообменных мембран?

3. В работе представлены результаты определения специфической селективности мембраны CMX с адсорбированными на её поверхность ионами кальция при разделении смеси $0,02 \text{ моль-экв} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaCl} + 0,02 \text{ моль-экв} \cdot \text{л}^{-1} \text{ CaCl}_2$ в гальваностатическом режиме при $i=2,22 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$. Однако не приведено объяснений, каким образом был проведен выбор концентраций в разделяемой смеси, а также не обоснован выбор используемой для разделения плотности тока.

4. В шестой главе представлены результаты определения чисел переноса воды для пары японских мембран CMX и AMX, однако далее результаты электродиализа умеренно концентрированных растворов хлорида натрия приводятся для пар мембран МК-40, МА-41, СЖМА-3 и некоторых модифицированных мембран. Чем обусловлен выбор мембран для этих двух блоков исследований?

5. Имеются некоторые замечания к оформлению диссертации,

например:

– стр. 161, таблица 11, подпись одного из столбцов в шапке таблицы не полностью видна (« $\Delta\phi$ на парной камере, В»);

– стр. 162, предложение «Несмотря на то, что процесс умеренного ЭД концентрирования с мембраной CJMA-3_mod₂ характеризуется меньшим значением выхода по току по сравнению со случаем МА-41 ввиду значительно меньшего сопротивления единичной площади поверхности модифицированной мембраны, энергозатраты при её использовании почти в 1,5 раза ниже» воспринимается неверно из-за неправильно расставленных знаков препинания. Должна быть запятая после «МА-41», а перед словом «энергозатраты» ее следует убрать.

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

Результаты исследования, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы в организациях, занимающихся изучением мембранных систем: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, ФГБУН Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН.

Оценка содержания диссертации

Выполненные в диссертационной работе Рулевой В.Д. исследования по изучению электрохимических характеристик коммерческих и модифицированных ионообменных мембран для целей электродиализа умеренно концентрированных растворов вносят существенный вклад в развитие мембранной электрохимии. Полученные автором результаты и выводы в полной мере обоснованы. Автореферат и публикации полно и правильно отражают основное содержание диссертации.

Диссертационная работа выполнена в рамках паспорта специальности **1.4.6. Электрохимия: в части 1. «Термодинамические и транспортные свойства жидких и твердых ионпроводящих систем, электрон- и/или ионпроводящих полимеров, интеркаляционных соединений, электроактивных полимерных, неорганических, органических и композитных материалов»;** в части 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 переменнo-токовые процессы; смешанный транспортно-кинетический режим протекания процессов; макро- и микро/наноэлектроды. Развитие аналитических и численных методов анализа транспортных электрохимических процессов»; в части 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**».

Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне и ее содержание 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 последующими изменениями), а ее автор – Рулева Валентина Дмитриевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки).

Отзыв заслушан и обсужден на заседании кафедры электрохимии химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» 26 октября 2023 года, протокол № 12.

Заведующая кафедрой электрохимии
ФГАОУ ВО «Южный федеральный
университет»,
доктор химических наук, доцент



Александра Григорьевна Бережная

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет»
Почтовый адрес: 344006, г. Ростов-на-Дону, Большая Садовая ул., д. 105/42
Телефон: +7 (863) 305-19-90; эл. почта: info@sfnu.ru

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Личную подпись Беремисой А.Т.

ЗАВЕРЕНО:

Ведущий специалист по управлению персоналом

Майсеновская Ю.В.

«14» 11 2023 г.