

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по науке
акционерного общества «Ордена Трудового
Красного Знамени научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л.Я. Карпова»



к.х.н. Беданов А.Ю.

« 02 » декабря 2015 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

акционерного общества «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова»

на диссертационную работу Утина Станислава Викторовича

**"ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БЕЗРЕАГЕНТНОЙ КОРРЕКЦИИ pH
РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПРИРОДНЫХ
ВОД ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ С БИПОЛЯРНЫМИ И
АНИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ".**

Специальность 02.00.05 – электрохимия

Первое применение электродиализа с биполярными мембранами для получения кислых и щелочных растворов было предложено в 1958 году. За последние годы спектр областей приложения этого процесса существенно расширился, что обусловлено необходимостью применения безреагентных электромембранных методов корректировки pH в различных отраслях современной промышленности. Диссертационная работа Утина С.В. посвящена выявлению закономерностей ионного транспорта в процессе безреагентной электродиализной корректировки pH разбавленных растворов электролитов и природных вод, осложненного протеканием химических реакций. Разработанная

безреагентная электромембранная технология может найти широкое применение в водоподготовке, химической и пищевой промышленности.

Выше изложенное позволяет утверждать что поставленная в диссертационной работе **цель**: «исследовать закономерности транспорта ионов сильных и слабых электролитов в каналах электродиализаторов с биполярными и анионообменными мембранами с учетом химических реакций, протекающих при проведении электромембранного процесса коррекции рН растворов электролитов и природных вод» является **актуальной**.

При исследовании электродиализной коррекции рН раствора бинарного электролита автором отмечено влияние диссоциации молекул воды на анионообменной мембране на эффективность процесса. Проведя экспериментальное исследование чисел перноса ионов гидроксила и используя теоретический подход о каталитическом механизме диссоциации воды автор пришел к однозначному выводу о том, что причиной этого снижения является изменение каталитической активности аминогрупп среднеосновной анионообменной мембраны. Снижение каталитической активности третичных аминогрупп обусловлено их депротонированием при функционировании мембраны в условиях высоких значений рН примембранного раствора. При изучении многокомпонентных растворов обнаружен дисбаланс потоков карбонатных и гидрокарбонатных ионов в камерах электродиализатора. По мнению автора такое различие обусловлено химическими реакциями ионов слабых электролитов с продуктами диссоциации молекул воды.

Для теоретического описания этого процесса впервые разработана и верифицирована математическая модель коррекции рН умягченной воды карбонатного класса с учетом химических реакций в двухкамерной электрохимической ячейке с биполярными и анионообменными мембранами. Для расчета эффективных чисел переноса ионов через анионообменные мембраны в многокомпонентных растворах использовались предельные соотношения внешнедиффузионной кинетики.

Достигнуто улучшение электрохимических свойств асимметричных биполярных мембран. Для этого диссертантом впервые было предложено в качестве прекурсоров модификаторов мембран использовать полимеры с гиперразветвленной структурой, которые легко поддаются функционализации. Подобный подход открывает новые возможности к созданию бифункциональных материалов для применения в мембранных и электродных процессах.

Предложенный теоретический подход для описания процесса электродиализной коррекции рН растворов позволит масштабировать и прогнозировать массообменные и

эксплуатационные параметры промышленных электродиализных аппаратов. Получение принципиально новых модификаторов биполярных мембран имеет перспективы не только в области модифицирования мембранных материалов, но и представляет интерес для химиков-синтетиков в области создания композиционных материалов с заданными свойствами. Практическое использование результатов исследований, проведенных в диссертационной работе, подтверждается также актами внедрения и испытаний электромембранного комплекса производительностью $5\text{ м}^3/\text{час}$ для получения подпиточной воды с рН не менее 8,6 для эксплуатации паровых котлов на предприятии «Каменскволокно» (Каменск-Шахтинский, Ростовская область). Таким образом, полученные результаты характеризуются **научной новизной и практической значимостью.**

Структура и основная характеристика работы. Диссертационная работа содержит 164 страницы текста, включающего в себя введение, 5 глав, заключение, список литературы из 209 наименований и 3 приложения.

Во введении автор обосновывает актуальность проводимых исследований, поставлены цель и задачи, показана новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проведен обзор литературы, касающейся заявленных в работе задач. Анализ большого числа статей и патентов, касающихся методов получения и модифицирования биполярных мембран, позволяет заключить что соискатель в полной мере владеет информацией, отражающей современный уровень исследований в этой области. Изучив работы, посвященные математическому описанию электродиализа многокомпонентных растворов автор отмечает недостаточное число работ, описывающих транспорт ионов в электродиализаторе с биполярными мембранами.

Проведенный анализ литературы позволил Утину С.В. определить объекты исследования и выбрать оптимальные методики их исследования.

Во второй главе представлены объекты исследования в качестве которых выступали различные образцы асимметричных и биполярных мембран, анионообменных мембран, а также камеры электродиализной ячейки образованные этими мембранами. На основе обзора основных методик исследования мембран и процессов коррекции рН с их применением установлены наиболее оптимальные, обеспечивающие объективные и достоверные результаты. Для исследования характеристик разработанных полимерных модификаторов и асимметричных биполярных мембран использованы информативные методы ЯМР и ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии с привлечением элементного анализа.

В третьей главе приведены экспериментальные результаты исследования процесса коррекции рН разбавленного раствора простого бинарного электролита. Выявлено влияние монополярных мембран, снижающих эффективность процесса. В тоже время при увеличении плотности электрического тока, протекающего через электродиализную ячейку, природа анионообменных мембран перестает влиять на выход по току по H^+ и OH^- ионам. На основании проведенного автором отдельного эксперимента по измерению эффективных чисел переноса ионов гидроксила через анионообменные мембраны было установлено наличие эффекта депротонирования третичных аминогрупп среднеосновной мембраны МА-40 при высоких значениях рН, приводящее к подавлению диссоциации молекул воды на ней.

При изучении закономерностей процесса коррекции рН многоионных растворов проявляются особенности, связанные с протеканием химических реакций между содержащимися в растворе ионами слабых электролитов с продуктами диссоциации молекул воды. Именно химические реакции обуславливают дисбаланс потоков участвующих в реакциях (карбонатных) ионов в щелочных и кислотных камерах электродиализной ячейки. Для упрощения расчета автором предложена и верифицирована математическая модель, позволяющая упростить расчет концентраций всех компонентов на выходе из электродиализатора. Для расчет чисел переноса использованы основные принципы внешнедиффузионной кинетики, согласно которым в достаточно разбавленных растворах при токах близких или превышающих предельный, определение чисел переноса ионов осуществляется только на основании концентраций ионов и их коэффициентов диффузии в растворе.

В четвертой главе показана возможность применения асимметричных биполярных мембран для корректировки рН разбавленных растворов. Для улучшения функциональных свойств асимметричных биполярных мембран автором предложено их модифицирование функционализированными гиперразветвленными полимерами. Следует отметить достаточно детальную характеристику полученных модификаторов, проведенную методами ЯМР-анализа и ИК-спектроскопии. Наличие каталитически активных в реакции диссоциации воды карбоксильных и фосфорноокислотных групп в фазе мембраны было доказано методами сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Исследование характеристик модифицированных асимметричных биполярных мембран показало улучшение их электрохимических свойств.

Пятая глава посвящена практическому аспекту диссертационной работы. Представлены результаты работы электродиализного комплекса в реальных производственных условиях и отмечена его стабильная работа, позволяющая исключить применения реагентов для подщелачивания воды, необходимой для водообеспечения котельной предприятия ОАО «Каменскволокно». Успешное испытание и ввод в эксплуатацию электромембранного комплекса производительностью 5м³/час подтверждено соответствующими актами испытания и внедрения (приложения А и Б диссертации).

Оценка содержания диссертации.

Диссертационная работа Утина С.В. выполнена на высоком научном уровне, основные результаты в полной мере отражены в публикациях в ведущих российских и зарубежных журналах.

Однако, имеются следующие замечания:

1. Автор при разработке электромембранного процесса коррекции рН природных вод сосредоточил свое внимание на исследовании электродиализатора с элементарной ячейкой, состоящей из биполярной и анионообменной мембраной. В тоже время биполярный электродиализ с элементарной ячейкой, содержащей кроме биполярной мембраны катионообменную, по нашему мнению, является наиболее интересным и востребованным, поскольку позволяет получать кислые растворы и проводить декарбонизацию природных вод карбонатного класса. Процесс декарбонизации является важнейшей стадией технологий предподготовки природных вод перед промышленными мембранными методами опреснения и деионизации. Традиционно подкисление осуществляется с использованием минеральных кислот, что порой сводит на нет все преимущества мембранных методов. Разработка безреагентных методов подкисления и декарбонизации природных вод и карбонатсодержащих технологических растворов является весьма актуальной задачей. Ее решение позволило бы гармонизировать стадии предподготовки и обессоливания и обеспечить безреагентность и экологическую чистоту всего технологического процесса. На наш взгляд, разработка методов корректировки рН природных вод и технологических растворов перед их обессоливанием и деионизацией является более востребованной.
2. Развитая в работах сотрудников кафедры физической химии Кубанского государственного университета теория, описывающая вольтамперные характеристики биполярных мембран, позволяет рассчитать значения констант скорости каталитической реакции определяющих перенапряжение на биполярных мембранах. У автора была

возможность на основании экспериментально измеренных вольтамперных характеристик исходных и модифицированных асимметричных биполярных мембран рассчитать и сравнить константы скорости диссоциации воды и напрямую доказать, что функционализированные гиперразветвленные полимеры обладают каталитической активностью. Кроме того, у автора была возможность прямого определения констант скоростей с использованием метода электрохимического импеданса (анализа частотного спектра электрохимического импеданса исходных и модифицированных асимметричных биполярных мембран). Вызывает недоумение, почему автор не воспользовался этими возможностями.

3. Исследование вольтамперных характеристик различных асимметричных биполярных мембран в диапазоне плотностей токов до 15 mA/cm^2 представляется недостаточным для того чтобы в полной мере описать особенности процесса диссоциации воды, протекающей в биполярной области.

4. В главе 4 показано улучшение электрохимических свойств асимметричных биполярных мембран модифицированных карбоксилированными и фосфорилированными полимерами. Автором показано, что такая модификация приводит к сближению свойств асимметричных биполярных мембран и лучшей промышленной биполярной мембраны МБ-3. Известно, что параметром, в значительной мере определяющим эффективность биполярных мембран, является селективность монополярных слоев. Однако пленка сульфированного политетрафторэтилена толщиной всего 20 мкм на поверхности гетерогенной анионообменной мембране-подложке, очевидно, не может обеспечить исключение неселективного электродиффузионного переноса ионов соли.

5. В четвертой главе при оценке стабильности модифицированных асимметричных биполярных мембран отмечено их стабильная эксплуатация в течение 100 часов. Очевидно, что такого времени проведения ресурсных испытаний явно недостаточно для практического применения использованных мембран.

6. Каким образом было установлено наличие на отработанных мембранах осадка карбоната кальция?

Заключение. Указанные замечания не снижают общую положительную оценку диссертации. По актуальности, новизне, практической значимости полученных результатов диссертационная работа Утина С.В. отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям п. 9-14 «Положение о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842), а ее автор, Утин Станислав Викторович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 - электрохимия.

Отзыв на диссертацию Утина Станислава Викторовича обсужден и одобрен на заседании семинара лаборатории теории физико-химических процессов АО «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова» (протокол №.9 от 1 декабря 2015 г.).

Отзыв составили:

заведующий лабораторией теории физико-химических процессов
АО «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л.Я. Карпова»

доктор физико-математических наук
E-mail: tovbin@nifhi.ru

Товбин Юрий Константинович

Ученый секретарь

АО «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л.Я. Карпова»

кандидат физико-математических наук
E-mail: lakeev@nifhi.ru

Лакеев Сергей Георгиевич

Адрес: Россия, 249032, Калужская обл., г. Обнинск. Киевское шоссе, 109 км.

Тел.: +7 (495) 917-32-57, Факс: +7 (495) 917-24-90

E-mail: secretary@nifhi.ru