

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.320.04,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"
МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело N _____
решение диссертационного совета от 19 декабря 2023 г. № 21

О присуждении Цыгуриной Ксении Алексеевне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Сопряженный перенос катионов аммония и молекул гидратированного аммиака в системах с ионообменными мембранами» по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки) принята к защите 13 октября 2023 г., протокол № 16, диссертационным советом 24.2.320.04, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, приказ о создании № 352/нк от 19.06.2014 г., об установлении полномочий №561/нк от 03.06.2021, о возобновлении деятельности №857/нк от 12.07.2022.

Соискатель Цыгурина Ксения Алексеевна, 06 июля 1995 года рождения, в 2017 г. окончила бакалавриат ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по направлению подготовки 04.03.01 Химия, в 2019 г. – магистратуру ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по направлению подготовки 04.04.01 – Химия, в 2023 г. – аспирантуру по направлению подготовки 06.06.01 – Биологические науки (профиль 03.02.08 – Экология (химические науки)) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет». В настоящий момент работает старшим лаборантом кафедры физической химии факультета химии и высоких

технологий ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертационная работа выполнена на кафедре физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Письменская Наталия Дмитриевна, профессор кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет».

Официальные оппоненты:

Козадерова Ольга Анатольевна – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры неорганической химии и химической технологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий»;

Грушевенко Евгения Александровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории полимерных мембран федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (г. Москва) в своем положительном отзыве, подписанным Стениной Ириной Александровной, доктором химических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории ионики функциональных материалов, указала, что диссертация Цыгуриной К.А. соответствует паспорту научной специальности 1.4.6. Электрохимия (п. 1, 5, 7, 9), отвечает предъявляемым к кандидатским диссертациям требованиям пп. 9–11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842

(со всеми последующими изменениями), а ее автор, Цыгурина Ксения Алексеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Соискатель имеет 16 опубликованных работ по теме диссертации, из них 6 статей в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых Scopus и Web of Science, а также 10 тезисов докладов в материалах международных и всероссийских научных конференций. Недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученой степени работах в диссертации отсутствуют. В публикациях соискателя обобщены данные по электродиализу замкнутых производственных циклов по NH_4^+ и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с применением мембранных технологий [Pismenskaya N., Tsygurina K., Nikonenko V. Recovery of Nutrients from Residual Streams Using Ion-Exchange Membranes: Current State, Bottlenecks, Fundamentals and Innovations // Membranes. – 2022. – Т. 12, № 5. – Номер статьи 497.]; результаты исследований по переносу NH_4^+ и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в системах с ионообменными мембранами и математического моделирования без и с наложением электрического поля [Мельникова Е.Д., Цыгурина К.А., Письменская Н.Д., Никоненко В.В. Влияние реакций протонирования-депротонирования на диффузию хлорида аммония через анионообменную мембрану // Мембраны и мембранные технологии. – 2021. – Т. 11, № 5. – С. 360-370], [Skolotneva E., Tsygurina K., Mareev S., Melnikova E., Pismenskaya N., Nikonenko V. High Diffusion Permeability of Anion-Exchange Membranes for Ammonium Chloride: Experiment and Modeling // International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – Т. 23, № 10. – Номер статьи 5782.], [Rybalkina O.A., Tsygurina K.A., Melnikova E.D., Pourcelly G., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D. Catalytic effect of ammonia-containing species on water splitting during electrodialysis with ion-exchange membranes // Electrochimica Acta. – 2019. – Т. 299. – С. 946-962.]; оценено влияние аммония на анионообменные мембраны после электродиализной переработки аммоний-содержащих растворов [Рыбалкина О.А., Цыгурина К.А., Сарапулова В.В., Мареев С.А., Никоненко В.В., Письменская Н.Д. Эволюция вольтамперных характеристик и морфологии поверхности гомогенных анионообменных мембран в процессе

электродиализного обессоливания растворов солей щелочных металлов // Мембраны и мембранные технологии. – 2019. – Т. 9, № 2. – С. 131-145.]; описано влияние фосфатов на форму вольтамперных характеристик анионообменных мембран [Gorobchenko A.D., Mareev S.A., Rybalkina O.A., Tsygurina K.A., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D. How do proton-transfer reactions affect current-voltage characteristics of anion-exchange membranes in salt solutions of a polybasic acid? Modeling and experiment / // Journal of Membrane Science. – 2023. – Т. 683. – Номер статьи 121786].

Основные результаты диссертационного исследования обсуждены на профильных конференциях международного и всероссийского уровней. Анализ литературных данных, экспериментальная часть выполнены соискателем самостоятельно, научная интерпретация результатов исследований проводилась с научным руководителем. Все работы опубликованы в соавторстве, на все статьи по теме работы в тексте диссертации имеются ссылки.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы, все положительные, имеются замечания и вопросы по: значениям рН внутреннего раствора ионообменных мембран (ведущая организация, д-р техн. наук Кардаш М.М.); электродиализной переработке аммоний-содержащих растворов (официальный оппонент д-р хим. наук. Козадерова О.А., официальный оппонент канд. хим. наук Грушевенко Е.А., канд. хим. наук Саббатовский К.Г.); результатам математического моделирования (ведущая организация, д-р физ.-мат. наук Ханукаева Д.Ю., д-р техн. наук Кардаш М.М.); выбору ионообменных мембран (д-р техн. наук Кардаш М.М.); деструкции ионообменных мембран в растворе с ионами аммония (ведущая организация, официальный оппонент д-р хим. наук. Козадерова О.А.); погрешности измерений (официальный оппонент д-р хим. наук. Козадерова О.А.); измерению электрохимических характеристик (официальный оппонент канд. хим. наук Грушевенко Е.А., д-р хим. наук Золотухина Е.В., канд. хим. наук Алексеенко А.А.); выбору модификатора и модифицированию мембран (официальный оппонент канд. хим. наук Грушевенко Е.А., д-р хим. наук Пономарева В.Г.); стабильности модифицированных образцов (д-р хим. наук Пономарева В.Г.); набухаемости

мембран (официальный оппонент канд. хим. наук Грушевенко Е.А.); электрохимическому поведению мембранных систем в присутствии ионов аммония и фосфатов (д-р хим. наук Золотухина Е.В., канд. хим. наук Алексеенко А.А.); изменению заряда поверхности анионообменных мембран (канд. хим. наук Саббатовский К.Г.); оформлению диссертационной работы терминологического и стилистического характера (ведущая организация, официальный оппонент др. хим. наук Козадерова О.А., официальный оппонент канд. хим. наук Грушевенко Е.А.).

Соискатель ответила на вопросы и замечания по диссертации и автореферату, сделанные ведущей организацией, официальными оппонентами и специалистами в данной области, привела собственную аргументацию в интерпретации результатов, с рядом замечаний терминологического, стилистического и оформительского характера согласилась.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован их компетентностью в области мембранной электрохимии и наличием профильных публикаций в высокорейтинговых научных изданиях. Ведущая организация известна своими достижениями в области электрохимии мембран.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана физико-химическая модель сопряженного транспорта катионов аммония и гидратированного аммиака через анионообменные мембраны в электрическом поле и в его отсутствии;

предложены способы увеличения выходов по току и снижения энергозатрат при электродиализной переработке аммоний-содержащих растворов;

доказано:

- влияние «облегченной» диффузии аммония на селективный перенос анионов через анионообменные мембраны и на генерацию протонов и ионов гидроксила у их поверхности, а также электрохимическую деструкцию анионообменных мембран, содержащих поливинилхлорид.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

обнаружено:

явление «облегченной» диффузии коионов аммония в анионообменных мембранах;

доказаны:

- механизмы «облегченной» диффузии коионов аммония в электрическом поле и его отсутствии;

- специфика реализации «облегченной» диффузии коионов аммония в растворах электролитов;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс современных электрохимических методов - вольтамперометрии, хронопотенциометрии, электрохимической импедансной спектроскопии, для определения транспортных, электрохимических и массообменных характеристик ионообменных мембран и параметров процесса электродиализа;

изложены:

- условия и методы извлечения/концентрирования солей аммония из водных растворов с использованием ионообменных мембран;

- причины увеличения диффузионной проницаемости и снижения селективности анионообменных мембран в аммоний-содержащих растворах;

раскрыты механизмы сопряженного с протеканием химических реакций переноса ионов аммония в катионообменных и анионообменных мембранах;

изучены транспортные, электрохимические и массообменные характеристики ионообменных мембран в содержащих и не содержащих ионы аммония растворах;

проведена модернизация

- представлений о механизме переноса анионов фосфорной кислоты в анионообменных мембранах и прилегающих диффузионных слоях в аммоний-содержащих растворах;

- представлений о вкладе каталитической диссоциации воды с участием фиксированных групп анионообменных мембран в интенсивность генерации протонов и ионов гидроксила.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработаны

-схема замкнутого цикла по переработке аммоний-содержащих водных растворов с максимальным привлечением процессов, использующих ионообменные мембраны;

-способы снижения «облегченной» диффузии коионов аммония через анионообменные мембраны;

определены

- оптимальные токовые режимы, обеспечивающие максимальный выход по току при переработке аммоний-содержащих растворов методом электродиализа;

- материалы, которые входят в состав ионообменных мембран и подвергаются специфическому разрушению при электродиализной переработке аммоний содержащих растворов;

представлены результаты электродиализного концентрирования раствора хлорида аммония с применением коммерческих и модифицированных полимерами пиррола анионообменных мембран.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты получены с использованием современного и поверенного научного оборудования, методов статистической обработки данных, оценена воспроизводимость результатов исследования;

теория основана на известных представлениях о переносе ионов в системах с ионообменными мембранами и учитывает способность аммония к участию в реакциях переноса протона;

идея базируется на выявлении механизма «облегченной» диффузии коионов аммония в анионообменных мембранах, усиливающего генерацию H^+ и OH^- ионов на границе анионообменная мембрана /обедненный раствор;

использовано сравнение авторских данных с литературными, полученными ранее другими исследователями по рассматриваемой тематике;

установлено, что полученные в диссертационном исследовании результаты не противоречат данным, представленным в независимых источниках по данной тематике, и согласуются с результатами, полученными в работах других авторов.

Личный вклад соискателя состоит в выполнении экспериментальных исследований по изучению закономерностей переноса NH_4^+ и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в системах с ионообменными мембранами и совершенствовании электродиализного извлечения и концентрирования этих веществ. Формулировка целей и задач исследования, интерпретация экспериментальных данных, систематизация результатов исследования выполнены совместно с научным руководителем. Публикации подготовлены в соавторстве.

В ходе защиты диссертации высказаны критические замечания по форме и характеру разрушения материала ионообменных мембран АМХ (д-р хим. наук Шельдешов Н.В.); оценке химического состава поверхности мембраны АМХ после электрохимической деструкции (д-р хим. наук Фалина И.В.); возможном протекании перегруппировки Стивенса в условиях проработки анионообменных мембран в аммоний-содержащих растворах (д-р. хим наук Доценко В.В.); некорректном написании иона водорода без связанной воды и причинах, приводящих к сдвигу рН в щелочную область в анионообменных мембранах (д-р хим. наук Буков Н.Н.); обоснованности условий измерения диффузионной проницаемости анионообменных мембран с разным рН аммоний-содержащего раствора (д-р хим. наук Кононенко Н.А.); форме и информативности спектров импеданса мембран и способу их обработки, а также механизму влияния полипиррола на свойства анионообменных мембран (д-р хим. наук Заболоцкий В.И.); выбору именно антоцианов в качестве индикатора рН внутреннего раствора ионообменных мембран (д-р хим. наук Доценко В.В.)

Соискатель, Цыгурина Ксения Алексеевна, ответила на критические замечания: пояснила причины и характер разрушения анионообменных мембран; обосновала правомерность утверждения о сдвиге рН внутреннего раствора анионообменных мембран в щелочную область даже в присутствии аммония как слабого основания; пояснила причины, по которым были выбраны

условия проведения измерения диффузионной проницаемости, представлен механизм влияния модифицирования пирролом на свойства анионообменных мембран, привела собственную аргументацию о выборе антоцианов в качестве индикатора рН раствора, а также согласилась с рядом замечаний и рекомендаций.

На заседании 19 декабря 2023 г. диссертационный совет принял решение: за выполнение важной научной задачи в мембранной электрохимии – выявление закономерности электрохимического поведения катионо- и анионообменных мембран в наложенном электрическом поле при электродиализном обессоливании растворов NH_4Cl и KCl , позволившее предложить эффективное электродиализное обессоливание и концентрирование аммоний-содержащих растворов, присудить Цыгуриной Ксении Алексеевне ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 11 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.6. Электрохимия, участвовавших в заседании, из 15 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 11, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета



В.И. Заболоцкий

И.о. ученого секретаря
диссертационного совета

И.В. Фалина

19.12.2023