

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию **Ковалева Никиты Владимировича**

«Получение и электрохимические свойства гетерогенной биполярной мембраны с фосфорнокислотным катализатором реакции диссоциации воды», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

Актуальность темы диссертации.

Электродиализ с биполярными мембранами – электрохимический процесс, позволяющий решать целый ряд прикладных задач, включая корректировку pH растворов, получение неорганических, органических кислот и оснований из солей, разделение слабых кислот и солей. Преимуществами обработки растворов биполярным электродиализом является возможность организации рецикловых потоков химических веществ; снижение объема сбросных сточных вод; уменьшение потребления чистой воды на предприятии.

Реакция диссоциации воды, протекающая при наложении на мембрану электрического тока в биполярной области на границе катионо- и анионообменных слоев – основной рабочий процесс в биполярной мембране, во многом определяющий рабочее напряжение мембраны. Промышленные гомогенные биполярные мембраны имеют хорошие электрохимические характеристики (низкое электрическое сопротивление и рабочее напряжение, высокие числа переноса водорода и гидроксидов), однако их применение ограничивают высокая стоимость, сложность синтеза, необходимость хранения во влажном состоянии. Для гетерогенных биполярных мембран пока не удалось получить образцы с достаточно низким рабочим напряжением и одновременно высоким выходом по току ионов водорода и гидроксидов. Одним из вариантов снижения рабочего напряжения гетерогенных биполярных мембран является применение каталитических добавок, которые вводят в биполярную область для ускорения диссоциации молекул воды. Однако это сильно влияет на структуру мембраны, в которой появляются новые типы контактов, например, ионообменник/катализатор/ионообменник. В свою очередь, заданная селективность переноса ионов в биполярных мембранах достигается изготовлением асимметричных образцов с разной толщиной катионо- и анионообменного слоев, а также модифицированием их поверхности или объема. В связи с этим возникает необходимость проведения фундаментальных исследований, направленных на изучение особенностей строения биполярной области, электрохимических и транспортных характеристик биполярных мембран, а также протекающих в них процессов. Это позволит усовершенствовать существующие или разработать новые оптимальные способы введения каталитических добавок в биполярные мембраны, что существенно расширит области применения биполярного электродиализа.

В связи с этим диссертационная работа Н. В. Ковалева, цель которой – «получение гетерогенной биполярной мембраны с фосфорнокислотным

катализатором новым способом и изучение эффективности такой мембраны в электродиализных процессах получения кислот и щелочей из растворов солей», является актуальной. Исследования по теме диссертации поддержаны государственным заданием Минобрнауки РФ (проект №10.3091.2017/4.6), Кубанским научным фондом (проект № МФИ-20.1/124), что также подтверждает актуальность темы работы.

Общая характеристика работы.

Диссертационная работа Н. В. Ковалева изложена на 136 страницах машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы (192 источника). Содержит 50 рисунков, 8 таблиц.

Во введении к диссертации обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы; описаны степень разработанности темы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов работы, методология и методы исследования, личный вклад соискателя.

В первой главе приведен аналитический обзор по теме исследования. Рассмотрено строение биполярных мембран, описано понятие истинной и относительной генерирующей (проводящей) площади мембраны. Описано явление диссоциации воды в области пространственного заряда и роль функциональных групп ионообменных мембран в механизме диссоциации воды, а также влияние электрического поля высокой напряженности на диссоциацию воды. Приведены характеристики и методы получения гомогенных и гетерогенных биполярных мембран, в том числе современные методы их получения. На основе сравнительного анализа автор делает корректный вывод о горячем прессовании с нанесением катализатора в виде пасты мелкодисперсного порошка на монополярные мембраны-подложки как наиболее эффективном и простом методе получения модифицированных гетерогенных биполярных мембран. Описаны методы исследования биполярных мембран, рассмотрены процессы с их применением, в том числе получение неорганических кислот и щелочей из солей, переработка жидких радиоактивных отходов.

На основе проведенного критического обзора литературы автор выявляет не только преимущества, но и имеющиеся на данный момент недостатки технологии биполярного электролиза, в том числе возможное несоответствие мембран заданным электрохимическим характеристикам, сложность изготовления и высокую стоимость. Отмечается, что обоснованному выбору оптимального способа внесения каталитической добавки способствует установление структуры биполярной области гетерогенной биполярной мембраны, в которой содержатся каталитические добавки, а также процессов, протекающих в таких мембранах.

Во второй главе описаны объекты исследования – промышленные гетерогенные биполярные мембраны МБ-1, МБ-2, МБ-3; полученные автором мембраны – аналог МБ-2 – мембрана аМБ-2 (состоит из монополярных Ralex

СМН и Ralex АМН) и модифицированная биполярная мембрана МБм (Ralex СМН, Ralex АМН и фосфорнокислотная каталитическая добавка). Приведены методы исследования биполярных мембран: импедансная спектроскопия; метод определения коэффициента диффузии кислоты через катионообменную мембрану и гидроксида натрия через анионообменную мембрану; метод определения эффективных чисел переноса ионов через биполярную мембрану. Приведен расчет основных характеристик электродиализного аппарата с биполярными мембранами.

В третьей главе представлены результаты исследования электрохимических характеристик модифицированной биполярной мембраны. Сделан вывод, что наилучшими характеристиками обладает образец гетерогенной биполярной мембраны, полученный нанесением пасты ионообменника КФ-1 на влажную шероховатую ионообменную мембрану-подложку перед стадией горячего прессования. Это объясняется как увеличением адгезии КФ-1 на поверхности влажной мембраны-подложки, так и увеличением доли поверхности, занятой ионообменником (и как следствие увеличением площади контактов катионообменник / катализатор / анионообменник или катионообменник/анионообменник), в случае увеличения шероховатости поверхности. Выявлен оптимальный диапазон массы каталитической добавки, который, с одной стороны, позволяет получить устойчивую к расслоению биполярную мембрану, а с другой, – является достаточным для заметного снижения сопротивления биполярной области.

В теоретической части главы рассмотрено строение биполярной области гетерогенной биполярной мембраны, содержащей каталитическую добавку. Автор выделяет генерирующие контакты (катионит/анионит, катионит/катализатор/анионит при условии правильного ориентирования относительно направления постоянного тока) и контакты, не являющиеся генерирующими (неполярные контакты - катализатор/катализатор, катионит/катализатор). С учетом генерирующих контактов двух типов и массы каталитической добавки получено уравнение вольт-амперной характеристики биполярной области гетерогенной биполярной мембраны. Предлагается способ нахождения электрической проводимости модифицированной гетерогенной биполярной мембраны, выведено уравнение зависимости электрической проводимости биполярной области гетерогенной биполярной мембраны от массы внесенной в нее каталитической добавки, предложен метод расчета констант скорости реакции диссоциации молекул воды в биполярной области биполярных мембран. Разработан способ расчета констант скоростей лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды в генерирующих контактах биполярной области гетерогенных биполярных мембран.

Проведено сравнение электрохимических характеристик модифицированной биполярной мембраны и промышленных гетерогенных биполярных мембран. Получено, что сопротивление и перенапряжение биполярной области МБм меньше, чем для аМБ-2, МБ-1 и сопоставимо с

сопротивлением и перенапряжением МБ-3; числа переноса коионов для МБм более низкие, чем у промышленных МБ-1 и МБ-3.

В четвертой главе приведены результаты исследования электродиализных процессов получения кислот и гидроксида натрия из хлорида натрия, сульфата натрия, нитрата натрия с экспериментальной мембраной МБм и отечественными мембранами промышленного производства. Проведен сравнительный анализ характеристик электродиализной конверсии солей для разных образцов биполярных мембран. Эксперименты позволили автору выявить общие закономерности протекания изучаемых процессов. Показано, что при использовании МБм для всех рассмотренных солей можно получить более высокие концентрации целевых продуктов (кислот и щелочи) с меньшим содержанием загрязняющих ионов (ионов соли, которая подвергается конверсии), чем при использовании промышленных биполярных мембран российского производства. Для всех исследуемых солевых растворов в случае МБм концентрация полученного раствора NaOH выше, чем концентрация полученных растворов кислот.

Для сульфата натрия исследовали условия проведения конверсионной обработки с разными монополярными мембранами, что позволило автору выделить мембраны Ralex CMX и Ralex AMX в комбинации с экспериментальной МБм как наиболее подходящий вариант для получения менее загрязненных коионами продуктов (серной кислоты и гидроксида натрия). Кроме того, такая комбинация мембран позволяет из сульфата натрия получить растворы кислоты и основания с более высокими концентрациями, чем при конверсии нитрата натрия и хлорида натрия.

Для нитрата натрия приведены результаты эксперимента как с применением индивидуального раствора этой соли, так и смешанного – нитрат натрия и борная кислота. Показано, что присутствие борной кислоты существенно не влияет основные характеристики биполярного электродиализа, однако приводит к незначительному повышению затрат энергии на реализацию процесса.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, изложены хорошим научным языком.

Оценка новизны полученных результатов.

Основной научный результат работы заключается в формировании модельных представлений о структуре биполярной области модифицированной биполярной мембраны. Модель предполагает присутствие в биполярной области двух типов генерирующих контактов: катионообменник / анионообменник; катионообменник / катализатор / анионообменник. С учетом генерирующих контактов двух типов и массы каталитической добавки предложены уравнения вольт-амперной характеристики и электрической проводимости биполярной области модифицированной мембраны. На основе полученных экспериментальных данных предложен способ расчета эффективных констант скорости лимитирующих стадий реакции диссоциации воды в биполярной области.

Практическую значимость диссертационного исследования определяет, то, что разработан способ введения модификатора - фосфорнокислотного ионообменника в виде пасты на водной основе - в биполярную область гетерогенной биполярной мембраны в процессе ее получения. Особенностью способа является нанесение катализатора на влажную шероховатую поверхность катионо- и/или анионообменной монополярной мембраны. К преимуществам способа следует отнести применение пасты катализатора на водной основе, без использования органических растворителей. Полученная таким способом модифицированная гетерогенная биполярная мембрана позволяет при конверсии солей не только получить кислоты и основания с достаточно высокими концентрациями и в небольшой степени загрязненные ионами соли, но и характеризуется низким рабочим напряжением, что выгодно отличает эту экспериментально полученную мембрану от промышленно выпускаемых отечественных биполярных мембран.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации.

Научные положения, выносимые на защиту, выводы, сформулированные в работе, в полной мере обоснованы, поскольку базируются на применении корректных экспериментальных взаимодополняющих методов. Для интерпретации полученных результатов использованы современные теоретические представления об электромембранных процессах.

Достоверность результатов исследования обеспечивается применением ряда современных методов характеристики биполярных ионообменных мембран. Найденные зависимости согласуются с данными, известными из литературы, соответствуют общеизвестным теоретическим представлениям.

По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, в том числе 5 статей, рекомендуемых ВАК РФ, Scopus и Web of Science, 10 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях, 1 патент.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Общие замечания и вопросы по диссертационной работе.

Отмечая несомненные достоинства диссертации Н. В. Ковалева, необходимо отметить некоторые замечания и вопросы.

1. В работе выявлено, что условием получения гетерогенной биполярной мембраны с наилучшими характеристиками является нанесение пасты ионообменника КФ-1 на влажную *шероховатую* ионообменную мембрану-подложку, однако не приведен анализ влияния размерных характеристик шероховатости, размера абразива на параметры получаемой мембраны.

2. Насколько универсальными являются полученные в работе уравнения для вольт-амперной характеристики биполярной области гетерогенной

биполярной мембраны, содержащей каталитическую добавку, и для электрической проводимости модифицированной гетерогенной биполярной мембраны? Какие корректировки потребуются, если тип каталитической добавки будет иным?

3. Воспроизводима ли методика получения новой модифицированной мембраны типа МБм? Проводилась ли оценка стабильности работы этой мембраны при реализации лабораторного эксперимента по электродиализу?

4. В диссертации не приведены результаты статистической обработки экспериментальных данных. Встречается незначительное количество опечаток.

Замечания не влияют на общую высокую положительную оценку работы, представляющей собой актуальное научное исследование, в котором получен ряд важных теоретических и практических результатов.

Заключение.

Диссертационная работа Ковалева Никиты Владимировича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи электрохимии, имеющей существенное значение для развития теории и приложений электродиализа с биполярными мембранами. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.

Учитывая высокий научный уровень, актуальность, новизну и практическую значимость полученных результатов, достоверность и обоснованность сделанных выводов, считаю, что данная работа соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в текущей редакции), в том числе п.п. 9-11, 13, 14, и паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия:

п. 1. Термодинамические и транспортные свойства жидких и твердых ионпроводящих систем, электрон- и/или ион-проводящих полимеров, интеркаляционных соединений, электроактивных полимерных, неорганических, органических и композитных материалов;

п. 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;

п. 7. Электрохимия мембран. Явления переноса ионов и молекул в мембранных системах. Электродиализ, обратный осмос, опреснение воды и другие электромембранные процессы. Очистка растворов.

