

«УТВЕРЖДАЮ»



Проректор по научной работе
и инновационной деятельности
ФГБОУ ВО «ЮРГПУ (НПИ)
имени М.И. Платова», к.т.н.

Пузин В.С.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу
Ковалева Никиты Владимировича «Получение и электрохимические
свойства гетерогенной биполярной мембранны с фосфорнокислотным
катализатором реакции диссоциации воды», представленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.4.6. Электрохимия

Актуальность темы диссертации

В настоящее время электродиализ активно применяется для получения неорганических, органических кислот и оснований, коррекции pH в пищевой и химической промышленности и в других областях, где в технологических отходах высоко содержание минеральных солей. Прогресс в технологии электродиализа во многом стал возможен благодаря разработке и использованию биполярных мембранных материалов. Промышленно выпускаемые гетерогенные биполярные мембранны относительно недороги, характеризуются высоким выходом по току ионов водорода и гидроксила, но и высоким рабочим напряжением, что снижает экономическую эффективность технологии.

Для улучшения электрохимических характеристик мембранны в их биполярную область вводят различные каталитические добавки органической и неорганической природы, что ускоряет диссоциацию молекул воды, однако заметно усложняет структуру биполярной области гетерогенной мембранны. В диссертационной работе Ковалева Н.В. освещен широкий спектр вопросов, связанных как с теоретическими, так и с практическими аспектами получения гетерогенных биполярных мембранны, модифицированных введением катализатора в биполярную область, что обеспечивает снижение рабочего напряжения и повышение эффективности электродиализных процессов. Диссертационная работа Ковалева Н.В. направлена на решение **актуальной проблемы** экологически безопасного и экономически обоснованного получения кислот и щелочей из растворов солей.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Ковалева Никиты Владимировича выполнена на кафедре физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет».

Представленная диссертационная работа состоит из содержания, введения, 4 глав, заключения, списка использованных литературных источников (192 ссылки, включая отечественные и иностранные издания). Работа изложена на 137 страницах машинописного текста, включая 50 рисунков и 8 таблиц.

Диссертационная работа Ковалева Никиты Владимировича представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, посвященную получению и электрохимическим исследованиям свойств гетерогенной биполярной мембраны с фосфорнокислотным катализатором реакции диссоциации воды.

Во **введении** диссидентом представлены цель и задачи исследования, сформулирована актуальность и степень разработанность диссертационной работы, описывается научная новизна и теоретическая и практическая значимость полученных результатов, методы и методология исследования, представлены положения, выносимые на защиту и степень достоверности полученных результатов.

Первая глава представляет собой подробный литературный обзор, в котором рассмотрены способы получения и модификации ионообменных материалов; процессы, протекающие в биполярных мембранных; электрохимические способы исследования ионообменных мембран и электродиализные процессы с применением биполярных мембран. Проанализировано влияние каталитических добавок в биполярной области и ионогенных групп в монополярных слоях на электрохимические характеристики биполярных мембран. Рассмотрены представления о структуре биполярной области гетерогенных биполярных мембран.

Во **второй главе** описаны объекты и методы исследования. Подробно описаны электрохимические исследования гетерогенных биполярных мембран с помощью импедансной спектроскопии, определения эффективных чисел переноса коионов через биполярную мембрану, электродиализный процесс получения раствора кислоты и щелочи из раствора соответствующей соли с использованием гетерогенных биполярных мембран.

В **третьей главе** представлены способ изготовления гетерогенной ионообменной биполярной мембраны с катализатором, структурная модель её биполярной области, вывод уравнений вольтамперной характеристики и электрической проводимости биполярной области мембраны, метод расчета

констант лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды в её биполярной области, а также результаты исследования электрохимических характеристик полученной гетерогенной биполярной мембранны с катализатором, сравнение с электрохимическими характеристиками гетерогенных биполярных мембран российского производства.

В четвертой главе приведены результаты исследования электродиализных процессов с применением гетерогенных биполярных мембран для получения кислот и гидроксида натрия из соответствующих растворов солей.

Оценка новизны и достоверности полученных результатов

Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые результаты, наиболее значимые из которых:

- предложена структурная модель биполярной области гетерогенной биполярной мембранны, которая учитывает вклад в диссоциацию молекул воды двух типов активных контактов, образованных как частицами катионаобменника и анионаобменника, находящимися в монополярных слоях биполярной мембранны, так и частицами анионаобменника анионаобменного слоя и внесенными частицами каталитической добавки, если катализатор является катионаобменником;

- предложены аналитические зависимости для вольтамперной характеристики и электрической проводимости биполярной области, а также способ расчета эффективных констант скорости лимитирующих стадий реакции диссоциации молекул воды в гетерогенной биполярной мембранны с учетом генерирующих контактов двух типов;

- разработан новый способ введения частиц каталитической добавки в биполярную область гетерогенной биполярной мембранны.

Достоверность полученных результатов обусловлена грамотным и обоснованным применением комплекса современных физико-химических методов исследования электромембранных систем. Проведенные исследования отличаются новизной, а их достоверность подтверждается соответием результатов, опубликованных в научной литературе и корректно принятыми допущениями. Общие выводы по диссертации, приведенные в заключении, отражают основные результаты исследований автора. Их обоснованность обеспечена использованием современных научных представлений по рассматриваемой проблематике, согласованностью полученных результатов и теоретических положений с достижениями передовых научных школ в области электромембранных процессов.

Результаты диссертации достаточно полно изложены в 14 печатных работах, в том числе основные результаты в 5 статьях в изданиях, входящих в перечень ВАК Минобрнауки России, и в периодических изданиях, индексируемых в международных базах цитирования (Web of Science и Scopus), 1 патенте, и многократно обсуждались на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Практическая значимость диссертации

Предложенный автором способ введения частиц каталитической добавки в биполярную область гетерогенной биполярной мембранны позволяет получать биполярные мембранны, обладающие низким перенапряжением и более низкими числами переноса коионов по сравнению промышленными гетерогенными мембранными российского производства МБ-1 и МБ-3. Применение полученной мембранны в электродиализном процессе обеспечивает получение растворов кислот и гидроксида натрия с более высокой концентрацией и менее загрязнённых ионами соли по сравнению с применением коммерческих гетерогенных мембранны. Это открывает новые возможности для промышленного применения разработанного материала.

Результаты исследования, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы на предприятиях химической промышленности для получения неорганических, органических кислот и оснований, а также в организациях, занимающихся разработкой и 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, ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина», ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии сибирского отделения РАН.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

Квалификационная работа Ковалева Никиты Владимировича производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже замечаний:

1. Предложенная структурная модель биполярной области и выведенные на её основе уравнения применялись только для модифицированной

гетерогенной биполярной мембранны с фосфорнокислотным катализатором. В этой связи возникает вопрос о применимости данной модели и полученных уравнений для модифицированных гетерогенных биполярных мембран, содержащих другие типы катализаторов реакции диссоциации молекул воды.

2. В работе для исследования электрохимических характеристик гетерогенных биполярных мембран использован метод импедансной спектроскопии, однако не обоснованы условия измерений, в частности диапазон частот 0,1 Гц – 1 МГц; не упоминается программа, используемая для обработки результатов, а также не представлена эквивалентная схема для разработанной гетерогенной биполярной мембранны.
3. В работе проведено сравнение электрохимических характеристик полученной модифицированной биполярной мембранны с характеристиками промышленных биполярных мембран российского производства и сделан вывод о преимуществах полученной биполярной мембранны. В то же время данные о стабильности электрохимических характеристик полученной модифицированной биполярной мембранны в работе отсутствуют
4. Разработанная гетерогенная биполярная мембрана состоит из катионаобменных и анионообменных компонентов зарубежного производства (Ralex CMN и Ralex AMN). На чем основан выбор этих компонентов? Можно ли заменить импортные составляющие на компоненты отечественно производства, например МК-40 и МА-40?
5. В работе отсутствует обоснование выбора условий получения модифицированной биполярной мембранны, а именно диапазона давления (14-15 атмосфер) и температуры (120-140°C).
6. Имеются следующие замечания к оформлению диссертации:
 - отсутствует список обозначений и сокращений;
 - стр. 20, в последнем абзаце вместо «(рисунок 3в)» должен быть указан «(рисунок 3г)»;
 - стр. 39, 2 абзац, вместо «во всех трех случаях...» по-видимому подразумевалось «в третьем способе получения»;
 - стр. 56 в первом предложении присутствует повтор словосочетания «сопротивление биполярной области мембранны».

Отмеченные выше замечания не оказывают существенного влияния на оценку теоретических и практических результатов диссертации и не снижают достоинств исследования.

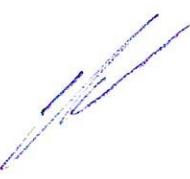
Заключение

Диссертационная работа Ковалева Никиты Владимировича «Получение и электрохимические свойства гетерогенной биполярной мембранны с фосфорнокислотным катализатором реакции диссоциации воды», представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение для электродиализа, и, в более общем плане, для электрохимии. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.

По актуальности изученной проблемы, научной новизне, практической и теоретической значимости полученных результатов, их достоверности и обоснованности выводов работа Ковалева Никиты Владимировича соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, в том числе п.п. 9-11, 13-14, и направлениям исследований паспорта специальности 1.4.6. Электрохимия (п.п. 1, 5, 7), а ее автор – Ковалев Никита Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки).

Диссертация рассмотрена и отзыв одобрен на заседании кафедры «Химические технологии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», протокол № 10 от 16 мая 2024 года.

Зав. кафедрой «Химические технологии»
Южно-Российского государственного
политехнического университета (НПИ)
имени М.И. Платова, д.т.н., доцент


М.С. Липкин

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова», ЮРГПУ (НПИ), 346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132, тел. 8-8635-255394, rektorat@npi-tu.ru, <https://www.npi-tu.ru>

Подпись  заверена
Начальник управления персоналом
ФГБОУ ВО «ЮРГПУ(НПИ) имени М.И. Платова»
« 21 » 05 2024

Г. Иванченко