

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Голованевой Надежды Викторовны «Особенности механизма и влияние основных технологических параметров на характеристики нанофильтрационных мембран», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.18 – Мембраны и мембранная технология

Нанофильтрация является в известной мере универсальным мембранным методом разделения растворов как электролитов так и неэлектролитов. Различие этих процессов определяется материалом полимера, из которого изготовлена мембрана: незаряженные – предназначены для разделения растворов органических веществ, а заряженные – для водных растворов, в том числе электролитов. Рассматриваемая работа посвящена исследованию свойств и эксплуатационных характеристик заряженных мембран при разделении водных растворов электролитов. Как и другие мембранные процессы разделения, нанофильтрация стала объектом пристального внимания исследователей и технологов во второй половине прошлого столетия. Причем, вначале нанофильтрация была как бы в тени обратноосмотического метода, однако совершенствование инструментария исследования мембран и процессов на их основе позволило выделить нанофильтрацию в самостоятельное направление. Это связано с тем, что в процессе нанофильтрации в отличие от обратного осмоса можно разделять одно- и многозарядные ионы.

В диссертации рассматриваются именно процессы удаления из водных растворов многозарядных ионов. Автор резонно указывает на то обстоятельство, что производители нанофильтрационных разделительных модулей не приводят их характеристики, касающиеся разделения растворов, содержащих соли многовалентных металлов. Это создает трудности для технологов-практиков при выборе необходимого оборудования для комплектации мембранных установок, что и определило актуальность выполненного исследования, а также цели и задачи выполненной работы, а

именно: выявление особенностей механизма нанофильтрационного разделения растворов многозарядных ионов и исследование влияния технологических параметров процесса (температура, значение рН растворов и их концентрации, а также состава солей) на его эффективность.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 127 страниц машинописного текста, включая 51 рисунок и 3 таблицы, список литературы, включающий 80 источников, а также «Приложение» на 29 страницах.

Во введении Голованева Н.В. аргументировано формулирует обязательные положения по актуальности, научной новизне и практическому значению работы, четко и подробно определяя цель исследования.

В первой главе проведен анализ состояния проблемы с привлечением литературных данных, детально описаны общепринятые в настоящее время механизмы разделения жидких сред методами обратного осмоса и нанофильтрации, в том числе обсуждены модели молекулярно-ситового разделения, модель электростатической избирательной проницаемости, теория диффузионного переноса вещества, модель капиллярно-фильтрационной селективной проницаемости и, наконец, модель, связанная с образованием двойного электрического слоя на приповерхностных слоях раствора и мембраны.

Значительная часть обзора посвящена описанию двойного электрического слоя, его строению и факторам, влияющим на его размеры и величину значений ζ -потенциала. Автором показано, что главным отличием нанофильтрации от обратного осмоса является наличие на поверхности мембран активных заряженных функциональных групп, диссоциирующих при контакте с разделяемым раствором и этим обуславливают преобладание электростатической составляющей механизма разделения над диффузионной и конвективной. Рассмотрено и оценено, как важный фактор, влияние рН растворов на эффективность процесса нанофильтрации.

Во второй главе описаны объекты исследования, методики проведения экспериментов и анализа, а также конструкции используемых аппаратов и

установок на их основе. В качестве объектов исследования была выбрана нанофильтрационная (НФ) мембрана и модуль на ее основе ЗАО НТЦ «Владипор», а также обратноосмотический (ОО) модуль фирмы GE Osmonics. Исследования проводились на лабораторной установке с применением современных методов анализа.

В третьей главе изложены и обсуждены основные полученные результаты.

Глава состоит из трех разделов: 3.1. Исследование электроповерхностных свойств НФ мембраны из полипиперазинамида; 3.2. Исследование основных технологических параметров модуля на основе вышеуказанной мембраны; 3.3. Влияние величины рН разделяемого раствора на параметры разделения в модулях с ОО-мембранами и НФ-мембранами.

Исследование электроповерхностных свойств полиамидной мембраны при работе с двухвалентными катионами показало, что изоэлектрическая точка ИЭТ (в ней ζ -потенциал=0), в которой скомпенсированы заряды катионов и анионов, с ростом концентрации катионов смещается в щелочную область значений рН. Это позволило автору сделать вывод, что чем больше концентрация катионов в растворе, тем значительнее их взаимосвязь с материалом мембраны, и тем больше величина заряда комплекса «материал мембраны - катион металла», и тем дальше ИЭТ смещается в сторону щелочной области с наличием минимума значений селективности разделения двухвалентных катионов. Одновременно было показано, что с ростом концентрации двухзарядного катиона меняется природа селективности с переходом от электростатического на фильтрационный механизм. Исследование переноса двухзарядных катионов позволило автору определить следующий ряд их относительной селективности: $\text{MeSO}_4 > \text{MeCl}_2 > \text{Me}(\text{NO}_3)_2$, здесь Me – Mg^{2+} и Ca^{2+} . Исследование влияния основных технологических параметров на характеристики НФ мембранного модуля показало, что с ростом температуры производительность растет, а селективность падает, что подтверждает известную закономерность. Определено также, что с ростом

концентрации электролитов производительность модуля падает. При рассмотрении влияния величины рН на удельную производительность мембран было установлено, что производительность остается практически постоянной. Удельная производительность ОО составила 12 ± 1 л/(м²·час) по хлоридам и сульфатам металлов и 17 ± 1 л/(м²·час) по нитрам. Удельная производительность НФ мембраны отмечалась на уровне 32 ± 2 л/(м²·час) для всех рассмотренных солей.

В четвертой главе приведены результаты исследования эффективности НФ процесса при очистке многокомпонентного раствора. С применением НФ и ОО модулей изучено разделение модельного раствора промывных вод гальванического производства состава, включающего двухвалентные катионы меди, цинка и никеля. Было установлено, что при давлении в НФ модуле более 4,5 бар достигается селективность выше 96% по каждому из представленных в растворе тяжелых металлов и ~ 92–93 % по нитрат-иону. Эти результаты открывают возможность промышленного применения НФ процесса для регенерации промывных вод гальванических производств.

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнения, экспериментальная часть диссертации выполнена с применением современных методов анализа – атомно-адсорбционная спектроскопия, calorиметрия, комплексометрическое титрование, оптическая фотометрия, методики измерения электроповерхностных свойств мембраны и др.

Основные результаты диссертации Голованевой Н.В. опубликованы в 4 статьях в отечественных журналах, 1 статья в зарубежном (Республика Беларусь) сборнике и в 5 тезисах докладов на международных и национальных конференциях. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Все вышеизложенное позволяет сделать вывод, что диссертационная работа Голованевой Н.В. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой разработаны научно-технические рекомендации по организации процессов эффективной очистки сточных вод,

содержащих соли двухвалентных металлов с применением наночистотной технологии.

Вместе с тем, работа не лишена недостатков.

1. В работе была исследована достаточно большая группа двухвалентных металлов: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} . Однако, в разделе 3.2.2. «Исследование влияния типа электролита и его концентрации на характеристики НФ мембраны» на стр. 88 дано логичное объяснение различия селективности разделения только для катионов кальция и магния. В то же время, на стр. 115 рассматривается важная практическая задача очистки сточной воды промывной ванны гальванического производства, где в качестве модельного раствора применены соли меди, цинка и никеля. Представляло бы интерес рассмотреть результаты разделения модельных гальванических растворов с позиций трактовки механизма селективности двухзарядных катионов.

2. Ознакомление с очень важными данными, приведенными в приложении, создает впечатление, что автор не в полной мере использовал их для формулирования рекомендаций по процессам наночистотной разделения практически важных водных сред.

3. Имеются текстовые огрехи. Неудачно сформулировано название работы. Встречаются терминологические неувязки. Так, на стр. 9 читаем «...структура раствора», а на стр.10 расшифровка «Под структурой разделяемого раствора стоит понимать природу веществ...». При этом речь идет лишь о химическом составе растворов.

По актуальности темы, объему и достоверности экспериментальных результатов, обоснованности выводов и практической значимости диссертация Голованевой Надежды Викторовны соответствует паспорту специальности 05.17.18 – Мембраны и мембранная технология в части 3 «Разработка принципов функционирования мембран различного назначения (обратноосмотических, нано-, ультра-, микрофилтративных, первапорационных, ионообменных, газоразделительных) при мембранном разделении компонентов жидких и газовых смесей и мембранном катализе»,

и в полной мере отвечает критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842.

Автор Голованева Надежда Викторовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.18 – мембраны и мембранная технология.

Зав. лабораторией полимерных мембран

ИНХС РАН им. А.В.Топчиева,

доктор химических наук, профессор

e-mail: vvvolkov@ips.ac.ru

тел. (495) 258-53-17

В.В.Волков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Ордена Трудового Красного Знамени

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук

119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

Подпись В.В.Волкова заверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН

кандидат химических наук

И.С.Калашникова



30.11.15