ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Бадессы Толеры Седа «Перенос многозарядных ионов через ионообменные мембраны при электродиализе», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия

Актуальность темы диссертации

Прогресс в области безотходной переработки сырья и охраны окружающей среды невозможен без использования мембранных технологий. В настоящее время процессы электродиализного разделения, очистки и концентрирования растворов находят широкое применение в различных отраслях химической, пищевой промышленности и энергетике. Одной из самых серьезных проблем при деминерализации солоноватых природных вод и промышленных растворов является осадкообразование в секциях концентрирования электродиализных аппаратов, которое является следствием присутствия в воде многозарядных катионов, образующих малорастворимые соединения при повышении pH в высокоинтенсивных токовых режимах. Фундаментальное значение имеет также уточнение представлений о природе химических связей в ионообменных мембранах. В связи с этим диссертационная работа Бадессы Т.С., посвященная экспериментальному изучению переноса многозарядных ионов через ионообменные мембраны при электродиализе в широком интервале плотностей тока, включающем сверхпредельные режимы, а также квантово-химическим расчетам структуры катионо- и анионообменных мембран и электростатического взаимодействия между фиксированным ионом и многозарядным противоионом является **актуальным** научным исследованием.

Содержание, достоверность и новизна основных выводов и результатов диссертации

Диссертация Бадессы Т.С. по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени

кандидата химических наук. Она состоит из введения, пяти глав, выводов и списка использованных источников (137 наименований). Работа изложена на 143 страницах печатного текста, содержит 6 таблиц и 81 рисунок.

Во введении автором обоснована актуальность темы исследования и сформулированы положения, выносимые на защиту. В первой главе диссертации представлен достаточно подробный литературный обзор, в котором рассмотрены сорбция и десорбция многовалентных ионов ионообменниками, компьютерные методы оценки структуры и свойств этих материалов, а также особенности электродиализа в присутствии многозарядных ионов. Во второй главе приведены физико-химические характеристики гетерогенных электродиализных мембран МК-40 и МА-41, которые являлись объектом исследования, описаны экспериментальные методы определения электропроводности мембран и компонентного анализа катионов в растворах, а также последовательность операций при квантово-химическом расчете структуры ионообменника. Третья глава посвящена изучению влияния плотности тока на величину потоков катионов разного заряда. В этой главе представлен также большой объем экспериментальных данных по влиянию различных факторов на электропроводность катионо- и анионообменных мембран: заряда противоиона, частоты переменного тока, концентрации равновесного раствора. Выполненные в четвертой главе квантово-химические расчеты структуры ионообменников в форме многозарядных ионов сопоставлены с экспериментальными данными, полученными методом мембранной кондуктометрии при различных температурах, позволяющими судить о подвижностях и коэффициентах самодиффузии противоионов, а также энергии активации электропроводности. В пятой главе рассмотрена необратимая диссоциация молекул воды на межфазной границе мембрана – раствор, протекающая при электродиализе в сверхпредельных токовых режимах.

Достоверность и обоснованность полученных в диссертации Бадессы Т.С. результатов подтверждаются системным подходом автора к изучению переноса многозарядных ионов через ионообменные мембраны

при электродиализе в широком интервале плотностей тока; сопоставлением полученных результатов с литературными данными; использованием современных физических методов изучения электропроводности мембран (импедансная спектроскопия) и компонентного состава растворов (пламенно-фотометрический и потенциометрический методы, метод абсорбционной спектроскопии), а также привлечением неэмпирических методов квантовой химии для расчета структуры элементарных звеньев ионообменной мембраны в различной ионной форме.

Основные результаты настоящей диссертации отмечены несомненной **новизной**. Впервые осуществлен квантово-химический расчет структуры элементарных звеньев ионообменной мембраны в форме многозарядных противоионов, что позволила оценить вклад ионной и водородной связи в общую энергию взаимодействия фиксированных ионов и противоионов в мембране. На основании анализа данных импедансной спектроскопии убедительно показано преимущество контактно-разностного метода измерения электрического сопротивления мембран перед контактным методом. Измерение потоков водородных ионов при плотностях тока выше предельных с использованием метода избирательной поляризации катионообменной мембраны позволило автору развить микроскопическую модель генерации водородных ионов на межфазной границе мембрана – раствор.

Ценность результатов для науки и техники

Научная ценность полученных Бадессой Т.С. результатов заключается в углублении фундаментальных знаний в области мембранной электрохимии. Для ионообменных мембран, как и для растворов электролитов, обнаружен эффект увеличения их удельной и молярной электропроводности при высоких частотах переменного тока, который объяснен не релаксационным эффектом, а уменьшением энергии, затрачиваемой на растяжение химических связей при колебаниях противоиона в потенциальной яме фиксированного иона. Экспериментально измеренная концентрационная

зависимость удельной электропроводности ионообменных мембран в форме многозарядных ионов позволила сделать вывод о том, что при разбавлении равновесного раствора удельные электропроводности стремятся к постоянным величинам. Именно эти значения удельные электропроводности можно считать истинными при характеризации мембран, так как в разбавленных растворах и чистой воде исключается эффект доннановской сорбции внешнего электролита. При исследовании величины потока ионов через мембрану можно было предположить, что вследствие большего электростатического взаимодействия многозарядных ионов с противоионами величина их потока будет меньше, чем однозарядных ионов. Однако экспериментальное определение потоков ионов через мембрану, выполненное в данной работе с помощью метода избирательной поляризации мембраны в многосекционном электродиализаторе, адаптированного для случая многозарядных ионов, показало, что эквивалентные потоки разнозарядных ионов одинаковы. Данный эффект наблюдается при плотностях тока как ниже предельного, так и в четыре раза превышающих предельный ток. Полученные результаты имеют **практическое значение** при реализации электродиализных технологий переработки растворов, содержащих многозарядные ионы.

По диссертации имеются вопросы и замечания:

1. При выборе стационарного режима электродиализа растворов хлоридов натрия, кальция и алюминия в гальваностатическом режиме исследовалась зависимость электрического напряжения на электродиализаторе от времени процесса. Однако на рис.3.1 (с.59 диссертации) не показана кинетическая зависимость для раствора хлорида натрия и не указана плотность тока, при которой проводился процесс.

2. В работе исследовалось влияние на электропроводность катионообменной мембраны ионов, как кальция, так и магния. При этом использовалось два метода измерения электрического сопротивления мембран: разностный и контактно-разностный. На рис. 3.24 и 3.25 в

диссертации приведены полученные значения молярной электропроводности в зависимости от частоты переменного тока. При сравнении этих рисунков обращает на себя внимание тот факт, что электропроводность мембраны в Mg^{2+}-форме не так существенно зависит от условий эксперимента, как в Ca^{2+}-форме. Однако в работе этот эффект не обсужден. С чем это может быть связано? Почему роль границы мембрана-электрод намного сильнее проявляется в случае мембраны в Ca^{2+}-форме?

3. При обсуждении концентрационных зависимостей удельной электропроводности катионо- и анионообменных мембран обсуждать влияние заряда аниона на эту характеристику, по-видимому, не имеет смысла в связи протеканием реакций протонирования-депротонирования в разбавленных растворах фосфата натрия.

4. Диссертация написана хорошим языком, логично выстроена и содержит очень интересные исторические научные факты. Глубокое знание вопросов, связанных с темой исследования, всегда выгодно отличает учеников научной школы профессора Шапошника В.А. Однако в оформлении диссертации имеются некоторые погрешности. Имеются повторы текста (с. 75 и с.109), формул (формулы (5.1), (5.2) и (5.4) повторяют формулы (1.10) – (1.12)); неточные ссылки на рисунки (с. 63, 75, 107), формулы (с.62) и литературные источники (с.51), неудачные термины («раствор чистой воды», с. 77-78). Не следует также использовать термины «в наших работах» или «нами проведено» при ссылках на литературные источники, если диссертанта нет среди авторов этих работ (с.125, 127, ссылки на литературные источники 135-137).

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки результатов диссертационной работы Бадессы Т.С., которая вносит существенный вклад в развитие мембранной электрохимии.

Оценка содержания диссертации

Диссертация Бадессы Т.С. является законченной научно-исследовательской работой, содержащей новые результаты о природе химических связей в ионообменных материалах и электрохимическом поведении ионообменных мембран в присутствии многозарядных ионов.

Диссертационная работа Бадессы Т.С. «Перенос многозарядных ионов через ионообменные мембраны при электродиализе» соответствует критериям, указанным в п. 9 "Положения о присуждении ученых степеней" № 842 от 24.09.2013. По актуальности темы, достоверности экспериментальных результатов, обоснованности и значимости выводов работа отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор диссертации, Бадесса Толера Седа, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

«19» ноября 2015 года

Официальный оппонент,
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Кубанский
государственный университет»,
профессор кафедры физической химии
Кононенко Наталья Анатольевна

350040, г. Краснодар,
ул. Ставропольская, 149,
Тел. 8-861-2199573
e-mail: kononenk@chem.kubsu.ru
ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»

Подпись Кононенко Н.А. заверяю

ВЕРНО:
Ученый секретарь совета
университета
Е.М. Касьянова