

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Ким Ксении Борисовны “Электродиализ аммоний- и нитратсодержащих водных растворов”, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Диссертационная работа Ким Ксении Борисовны является научным исследованием, направленным на развитие представлений об электрохимическом поведении гетерогенных ионообменных мембран в сверхпредельных условиях электродиализа растворов, содержащих ионы аммония и нитрат-ионы, на углубление понимания механизмов сопряженных эффектов концентрационной поляризации в изучаемой электромембранной системе. Решение такой задачи представляет большой интерес для мембранной электрохимии, поэтому диссертационная работа является **актуальной**.

Научная новизна результатов, представленных в диссертации, не вызывает сомнений. Необходимо отметить следующие впервые полученные и/или интерпретированные результаты:

1) Впервые получена и описана нелинейная зависимость потока нитрат-ионов через анионообменную мембрану от плотности тока при электродиализе раствора нитрата аммония, выдвинута гипотеза о влиянии ионов аммония на гетеролитическую реакцию диссоциации воды на межфазной границе анионообменной мембраны – раствор при превышении предельной плотности тока, которая подтверждается измерениями потоков ионов гидроксила и их чисел переноса в интенсивном токовом режиме.

2) Проанализирован и систематизирован целый комплекс сорбционных, электрохимических и транспортных характеристик ряда гетерогенных ионообменных мембран в растворе нитрата аммония, полученный автором работы. Проведена оценка энтальпии процесса сорбции ионов аммония и нитрат-ионов мембранами и гранульными ионообменниками на основе микрокалориметрических измерений.

3) Предложен подход к снижению возможности осадкообразования на анионообменной мембране в секции концентрирования при электродиализной обработке сточных вод производства минеральных удобрений, основанный на использовании мембранных пар МК-41/МА-41, позволяющих поддерживать устойчивое подкисление раствора в секции концентрирования даже при значительном превышении предельной плотности тока.

Достоверность результатов исследования и обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается тем, что автором выполнен тщательный эксперимент с использованием целого спектра электрохимических и других методов анализа, а также методов математической статистики, проведен анализ полученных экспериментальных данных и их сопоставление с данными литературы.

Значимость полученных результатов и сделанных выводов определяется **вкладом**, который они вносят в **развитие фундаментальной**

науки, в частности электрохимии мембранных процессов. Выявлены новые особенности протекания процесса генерации ионов водорода/гидроксила на межфазной границе анионообменная мембрана-раствор в присутствии ионов аммония при превышении предельной плотности тока, а также закономерности электрохимического поведения различных гетерогенных ионообменных мембран в растворах нитрата аммония.

Практическая значимость диссертации определяется тем, что использование сверхпредельных условий проведения электродиализа является современным и перспективным направлением в практике его применения, призванным интенсифицировать массоперенос соли, а результаты работы дают научную основу для совершенствования функционирования мембран и электромембранных систем в таких условиях. Работа включает не только данные, полученные на модельных растворах, но и данные с использованием электродиализа для обработки сточных вод производства минеральных удобрений.

Основные результаты диссертации отражены в 29 публикациях автора в различных изданиях и доложены на представительных конференциях разного уровня.

Работа выполнялась в соответствии с планами НИР кафедры неорганической химии и химической технологии ВГУИТ по теме «Исследование физико-химических процессов, протекающих в гетерогенных системах» (№ ГР01201253882, код ГРНТИ: 31.17.01).

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы. Она содержит 140 страниц машинописного текста, 78 рисунков, 21 таблицу, список литературы из 119 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность проведенного исследования, сформулированы цели и задачи работы, ее научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы и посвящена изложению основных сведений о структурных особенностях и способах синтеза гетерогенных ионообменных мембран. Описаны современные представления о структуре гетерогенных ионообменных мембран с точки зрения различных структурно-кинетических моделей, базирующихся на измерениях электропроводности. Автор анализирует известные способы измерения электропроводности ионообменных мембран.

Рассматриваются особенности развития концентрационной поляризации в системе мембрана-раствор. Уделено особое внимание сверхпредельным режимам электродиализа, рассмотрены механизмы сопряженных эффектов концентрационной поляризации. Раздел 1.2.2 показывает сложности, возникающие при электродиализной обработке азотсодержащих сточных вод производства минеральных удобрений, в частности, явление осадкообразования, а также описывает способы предотвращения данного явления. Раздел 1.2.3 посвящен исследованиям нелинейных эффектов транспорта амфолитов в электромембранной системе.

Одна из глав обзора посвящена современным методам очистки сточных вод производства минеральных удобрений и возможностям электродиализа как способа решения данной задачи.

На основе анализа данных литературы показана актуальность и сформулирована цель диссертационной работы.

Во второй главе охарактеризованы объекты и методы исследования. В качестве основных объектов исследования были выбраны гетерогенные ионообменные мембраны МК-40, МК-41, МА-41, Ralex CM(H)-PP, Ralex CM(H)-PP. Для выполнения поставленных в работе задач автором диссертации использованы современные электрохимические методы исследования, в частности, вольтамперометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия, потенциометрия. Кроме того, для определения тепловых эффектов сорбционных процессов применялся метод микрокалориметрического анализа. Используемые методики определения емкости и влагосодержания мембран, методики получения изотерм сорбции и кинетических кривых поглощения ионов мембранами, контактно-разностная методика измерения электропроводности и методика «избирательной поляризации» подробно описаны во второй главе. Тщательность отбора и выполнения экспериментальных методик, взаимное согласование результатов, полученных различными современными методами, а также сравнение полученных данных с данными других авторов, приводимое в последующих главах, убеждают в достоверности результатов, полученных в работе.

В третьей главе диссертации приводятся результаты исследования равновесных и кинетических характеристик сорбции ионов аммония катионообменными мембранами и нитрат-ионов анионообменными мембранами. Показаны особенности сорбции ионов аммония катионообменными мембранами с фосфоновокислыми группами, а также различия в поглощении минеральных ионов мембранами с отличающейся степенью дисперсности ионообменного материала. К достоинствам работы следует отнести использование целого комплекса методов для характеристики системы гетерогенная ионообменная мембрана – раствор нитрата аммония. Проведены измерения тепловых эффектов сорбции ионов мембранами и гранульными ионообменниками, на основе которых синтезированы данные мембраны. Из термокинетических кривых рассчитаны энтальпии взаимодействия ионообменных материалов с ионами аммония и нитрат-ионами.

Автором получены спектры электрохимического импеданса исследуемых мембран в изучаемых формах с использованием контактно-разностной ячейки, дана их интерпретация на основе метода эквивалентных схем.

На основе измерений проводимости ионообменных мембран МК-40, МА-41 и МК-41 в области низких частот переменного тока изучены зависимости удельной электропроводности от концентрации внешнего равновесного раствора нитрата аммония с применением микрогетерогенной модели. В работе устанавливается влияние структурных характеристик ионообменных мембран на их электрохимические характеристики с

использованием объединенной трехпроводной и микрогетерогенной модели. Показана особенность мембран Ralex в сравнении с российскими аналогами, заключающаяся в большей доле тока, переносимого по смешанному каналу гель-раствор, и меньшей доле тока, переносимого по гелевой зоне.

Четвертая глава посвящена комплексному исследованию процесса электродиализа раствора нитрата аммония, а также сточной воды производства минеральных удобрений, основным компонентом которой является нитрат аммония. Следует отметить, что автор рассматривает системы с использованием различных пар ионообменных мембран: МК-40/МА-41, МК-41/МА-41 и Ralex CM(H)-PP/ Ralex AM(H)-PP. Показано, что использование пары МК-41/МА-41 приводит к снижению опасности осадкообразования в камере концентрирования при электродиализе в случае обработки реальных азотсодержащих сточных вод, так как данные измерения рН указывают на подкисление раствора секции концентрирования при использовании этой пары в интенсивном токовом режиме.

Наиболее интересным и нетривиальным результатом, полученным в диссертационной работе, представляется обнаруженный эффект снижения массопереноса нитрат-ионов через анионообменные мембраны при электродиализе раствора нитрата аммония в запредельных условиях. Этот эффект наблюдается только в присутствии ионов аммония в растворе, которые оказывают влияние на гетеролитическую реакцию диссоциации воды на межфазной границе анионообменная мембрана – раствор нитрата аммония. Замена катиона соли на близкий по ряду характеристик ион калия приводит к отсутствию снижения массопереноса нитрат-ионов.

Автором получены и проанализированы вольт-амперные характеристики ионообменных мембран в растворах нитрата аммония. Показаны особенности ВАХ катионообменной мембраны МК-41 с фосфоновокислыми группами в сравнении с мембраной МК-40, а также влияние степени дисперсности ионообменников при сравнении мембран МК-40 и МА-41 с чешскими мембранами Ralex с одинаковыми функциональными группами.

Диссертация завершается **выводами**, соответствующими полученным в работе результатам.

При анализе диссертационной работы К.Б. Ким возникли некоторые вопросы и замечания:

1. На основании полученных автором изотерм сорбции нитрат-ионов анионообменными мембранами (Рис.3.4б) сделаны выводы об их отнесении к типу Ленгмюра. Никаких расчетов и модельных подходов для аргументации данного отнесения не приводится. Изотермы не представлены в линейных координатах уравнения Ленгмюра. Также явно завышен диапазон предполагаемой линейности начальных участков всех полученных изотерм (Рис.3.4 а и б), описываемых автором изотермой Генри и используемых для расчета коэффициента распределения. Нет пояснений по расчету коэффициента распределения, так как отсутствуют данные по плотности исследуемых мембран в соответствующих формах.

2. При описании свойств поверхности мембран автор использует неудачное выражение «выходы зерен ионообменника на поверхность мембраны». Зерен (гранул) в процессе изготовления мембран не остается, речь должна быть о частицах измельченного ионообменника.

3. В диссертационной работе впервые получена нелинейная зависимость потока нитрат-ионов от плотности тока при электродиализе раствора нитрата аммония, которую автор связывает с влиянием ионов аммония на скорость реакции диссоциации воды на межфазной границе анионообменная мембрана-раствор. Такого эффекта в растворе нитрата калия не наблюдается. Представляется целесообразным исследование электродиализа других солей аммония, так как возможно, что для, например, хлорида аммония будет также возможно проявление подобного эффекта. Таким образом, выводы автора могут быть обобщены на все соли аммония и сильных кислот.

4. В экспериментальной части работы следовало бы привести характеристики воспроизводимости методик микрокалориметрии, электрохимической импедансной спектроскопии, вольтамперометрического анализа, используемых автором для решения ряда задач работы. Следовало бы привести пределы обнаружения для ряда ионов, которые определяются в работе методом прямой ионометрии.

5. Есть несоответствие некоторых ссылок в тексте (в частности, [92-96]) Списку цитируемой литературы. На с.109 указано неверное значение константы кислотности иона аммония как кислоты по Бренстеду. На с.69 используется неудачный термин «среднее значение единичных отклонений» вместо «среднее значение единичных измерений».

Однако эти отдельные замечания не снижают высокой оценки данной диссертационной работы.

Материалы работы могут быть рекомендованы к использованию для преподавания спецкурсов «Физико-химические основы мембранных процессов» и «Мембранные и сорбционные процессы как основа экологически чистых технологий» кафедры аналитической химии в Воронежском государственном университете по направлению 04.04.01 – «Химия» (программы магистратуры «Аналитическая химия» и «Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экоаналитическая химия»).

Автореферат диссертации и опубликованные работы отражают ее основное содержание. Результаты также отражены в шести статьях в научных журналах, рекомендованных и определенных перечнем ВАК, и в 22 материалах и тезисах докладов научных конференций. Одна статья опубликована в зарубежном профильном журнале «Int. J. Electrochem. Sci.».

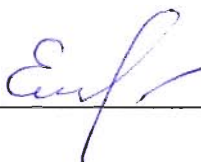
Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой полностью решены все поставленные задачи в соответствии с заявленной целью работы.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия в пунктах: 1 – Термодинамические и транспортные свойства ионных систем, электрон- и ионпроводящих полимеров, интеркаляционных соединений; гомогенные химические реакции с переносом заряда. 2 – Структура заряженных межфазных границ. Теория двойного электрического слоя. Динамика процессов на межфазных границах. Электродокатализ. 8 – Теория, исследование и моделирование химических источников тока и топливных элементов, суперконденсаторов, электрохромных систем, электрохимических сенсоров, электролизеров, электродиализаторов и других устройств и реакторов. 10 – Микро- и наноэлектрохимия, электрохимическая нанотехнология. Электросинтез функционального назначения.

По актуальности, новизне полученных результатов, уровню решения научной задачи, практической значимости диссертационная работа Ким Ксении Борисовны «Электродиализ аммоний- и нитратсодержащих водных растворов» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, п.9,10 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842, п.9 в редакции от 21.04.2016 г., № 335), а ее автор Ким Ксения Борисовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Официальный оппонент,
доцент кафедры аналитической химии
Федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
Воронежского Государственного Университета,
кандидат химических наук
Елисеева Татьяна Викторовна
Почтовый адрес:
394006, Воронеж, Университетская пл., 1
Тел: +7(473)2208932

Елисеева Т.В.



«10» февраля 2017г.

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный университет»
(ФГБОУ ВО «ВГУ»)
Подпись Елисеевой Т.В.

завещаю диссертацию рекомендовать
должность 10.02.2017

подпись, расшифровка подписи

