

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

Актуальность темы диссертации

Переработка растворов азотной промышленности, в частности, при производстве удобрений, является важной задачей химической промышленности. Электродиализ с ионообменными мембранами (ИОМ) представляет собой энергоэффективный экологически целесообразный способ решения данной задачи. Для совершенствования этого способа необходимы фундаментальные исследования, направленные на улучшение понимания закономерностей электропереноса азотсодержащих ионов через ИОМ. Диссертационная работа К.Б. Ким посвящена решению частной, но очень важной задачи: исследованию механизмов переноса нитратов и ионов аммония через ИОМ в интенсивных токовых режимах. Использование таких режимов является весьма перспективным, поскольку это позволяет добиться существенной экономии благодаря повышению удельной производительности ЭД аппаратов, в частности, использованию меньшей площади дорогостоящих ионообменных мембран. Однако пропускание сверхпредельного тока сопровождается нежелательным явлением генерации ионов гидроксила и водорода вследствие каталитической диссоциации воды на границах мембрана/раствор. Неодинаковая скорость этого процесса на анионо- и катионообменной мембранах приводит к сдвигу pH в камерах ЭД. Если раствор подщелачивается в камерах концентрирования, это может привести к образованию осадков малорастворимых электролитов. Знания о закономерностях такого рода процессов в литературе являются фрагментарными, поэтому проведение систематических исследований, реализованных в диссертационной работе К.Б. Ким, является, безусловно, **актуальным**.

Актуальность работы подтверждается также тем, что она выполнена в соответствии с планами НИР кафедры неорганической химии и химической технологии ВГУИТ по теме «Исследование физико-химических процессов, протекающих в гетерогенных системах (№ ГР 01201253882, код ГРНТИ: 31.17.01)».

Содержание, достоверность и новизна основных выводов и результатов диссертации

Диссертация К.Б. Ким по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она состоит из введения, четырех глав, выводов и списка использованных источников (108 наименований). Работа изложена на 148 страницах печатного текста, содержит 20 таблиц и 80 рисунков.

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 основные свойства ионообменных мембран, методы их измерения и механизмы переноса ионов, сделан обзор явлений, сопровождающих протекание тока через мембрану: концентрационная поляризация, осадкообразование, барьерный эффект. Во *второй главе* приведены физико-химические характеристики гетерогенных ионообменных мембран производства ООО «ИП Щекиноазот» (Россия) (МК-40, МК-41, МА-41) и производства ООО «Мега» (Чехия) (Ralex CM(H)-PP и Ralex AM(H)-PP), описаны экспериментальные методы измерений физико-химических (влажностное содержание, степень набухания, обменная емкость мембран) и электрохимических (электропроводность, вольт-амперные характеристики и импеданс) характеристик мембран. Описаны основы компонентного анализа ионов в растворах, методика проведения процесса электродиализа и методика измерения тепловых эффектов сорбции ионов ионообменниками. *Третья глава* посвящена изучению сорбционных характеристик и электропроводящих свойств гетерогенных ионообменных мембран. В этой главе представлен также большой объем экспериментальных данных по изотермам сорбции ионов из раствора нитрата аммония, по результатам микрокалориметрического анализа катионо- и анионообменных мембран, а также ионообменных смол, по измерению концентрационных зависимостей электропроводности катионо- и анионообменных мембран в растворах нитрата аммония; приведены частотные спектры импеданса мембран в различных ионных формах. В *четвертой главе* представлены результаты исследования поведения системы «гетерогенная ионообменная мембрана – раствор нитрата аммония» при электродиализе. Рассмотрены три различные системы; в двух из них парная камера формируется с использованием российских ИОМ, в третьей – с использованием чешских ИОМ.

Достоверность и обоснованность результатов, полученных в диссертации Ким К.Б., обеспечивается применением современных хорошо апробированных средств и методов исследования. К ним относятся контактно-разностный метод измерения электропроводности и импеданса, вольтамперометрия и другие электрохимические и

физико-химические методы измерений. Теоретические выводы основаны на использовании фундаментальных законов и хорошо проверенных физико-химических и математических моделях. Так, для оценки структурно-кинетических параметров изучаемых мембран, автор использует микрогетерогенную модель мембраны, развитую в работах Н.П. Гнусина и его учеников. Анализ зависимости потока ионов аммония через ИОМ от плотности тока выполнен с учетом «барьерного эффекта», подробно изученного в работах В.А. Шапошника и его учеников Т.В. Елисеевой и В.И. Васильевой.

Большое число результатов, полученных К.Б. Ким при выполнении настоящей диссертации, являются новыми.

1. Получены *новые экспериментальные результаты по микрокалориметрическому исследованию* взаимодействия мембран МК-41, МК-40, Ralex CM(H)-PP, MA-41 и Ralex AM(H)-PP с раствором нитрата аммония. Найденные величины энтальпии сорбции противоионов свидетельствуют о преобладании энтальпии образования ионных связей над энергетическими затратами, связанными с дегидратационными эффектами и конформацией полимерных цепей ионообменника.

2. *Несколько новых результатов получено при изучении концентрационной зависимости удельной электропроводности мембран в растворах нитрата аммония.* Впервые установлено, что прирост электропроводности катионообменной мембраны МК-40 с увеличением концентрации внешнего раствора происходит медленнее, чем в случае хлорида натрия. В случае анионообменной мембраны МК-41, напротив, электропроводность растет быстрее, чем в растворе хлорида натрия. В обоих случаях различие характера зависимости удельной электропроводности мембраны от концентрации внешнего раствора объясняется химическими взаимодействиями подвижных ионов в ионообменных мембранах с водой, с фиксированными группами или с матрицей мембраны. Значимость этих взаимодействий установлена в диссертационной работе К.Б. Ким впервые. Такие взаимодействия не только определяют вид концентрационной зависимости электропроводности мембран, но и в значительной степени влияют на поведение мембран при электродиализе растворов, содержащих нитрат аммония. В частности, как будет отмечено ниже, эти взаимодействия приводят к существенной потере селективной проницаемости изученных мембран в отношении нитратов и иона аммония при плотностях тока, близких к предельному значению.

3. *Впервые экспериментально показано, что в присутствии ионов аммония скорость переноса нитрат-ионов через анионообменную мембрану может снижаться при увеличении плотности в интервале от $i = i_{lim}$ до $i = 1.5i_{lim}$.* Эффект объяснен

взаимодействием ионов аммония с молекулами воды и фиксированными аминогруппами. Такие взаимодействия усиливаются при приближении плотности тока к своему предельному значению, поскольку это сопровождается резким ростом рН внутреннего раствора мембраны. Последнее приводит к росту каталитической активности групп, участвующих в протолитических реакциях и вызывает быстрый рост скорости паразитного процесса генерации ионов H^+ и OH^- .

Ценность результатов для науки и техники

Подытоживая основные результаты диссертации К.Б. Ким, можно констатировать, что выполнена цельная работа, направленная на выяснение особенностей поведения катионо- и анионообменных мембран в растворах, содержащих нитрат аммония. Такие особенности (по сравнению с «простыми» электролитами типа хлорида натрия, ионы которых не вступают во взаимодействие с молекулами воды и функциональными группами ИОМ) выявлены в диссертации на нескольких уровнях. Во-первых, энтальпия сорбции существенно отличается от соответствующей величины в растворе NaCl . Во-вторых, вид зависимости удельной электропроводности мембран от концентрации раствора NH_4NO_3 отличается от аналогичной зависимости, полученной для тех же мембран в растворах NaCl . В-третьих, поведение мембран в интенсивных токовых режимах (при плотностях тока, равных или несколько больших предельного значения) также имеет свои особенности, а именно, имеет место потеря селективности переноса в отношении ионов аммония и нитрата, что можно характеризовать как «барьерный эффект», изученный ранее для других типов электролитов. Полученные результаты дают достаточно стройную и логичную картину электрохимического поведения ИОМ в растворах нитрата аммония. Эти результаты открывают важность межионных и межмолекулярных взаимодействий нитратов и ионов аммония в ИОМ. Взаимодействий, на которые ранее в литературе не обращалось должного внимания, и понимание которых чрезвычайно важно для управления и оптимизации процессами электродиализной переработки таких азотсодержащих растворов в химической промышленности, в особенности в производстве минеральных удобрений. Важно также обратить внимание на то, что К.Б. Ким не только смогла должным образом изучить и описать электрохимию и физикохимию перечисленных выше сложных явлений. Она нашла решение, которое имеет **большую практическую значимость**. Установлено, каким образом можно организовать процесс ЭД растворов, содержащих нитрат аммония, чтобы обеспечить высокую скорость обессоливания/концентрирования таких растворов и одновременно обезопасить мембранный аппарат от образования осадков труднорастворимых

соединений. Инновация заключается в выборе оптимальной пары ИОМ, формирующих элементарное звено электродиализатора: предложено использовать пару отечественных катионообменных мембран МК-41 и анионообменных мембран МА-41. Высокая каталитическая активность ионогенных групп фосфоновокислой мембраны МК-41 в отношении реакции диссоциации воды позволяет получить устойчивое подкисление раствора в тракте концентрирования, что исключает образование осадков с участием ионов железа, кальция, магния, которые могут присутствовать в растворах в качестве примеси.

Вопросы и замечания, возникшие при чтении диссертации

1. Для оценки интенсивности генерации ионов среды анионообменной мембраной при электродиализе NH_4NO_3 и KNO_3 был применен метод «избирательной поляризации» ионообменных мембран. Поскольку термин не является общепринятым, его упоминание в автореферате должно быть снабжено пояснением.

2. В работе установлено, что в присутствии ионов аммония генерация ионов OH^- на границе МА-41 является более интенсивной. Авторы справедливо связывают этот эффект с образованием групп, имеющих высокую каталитическую активность в отношении реакции диссоциации воды. Однако следовало бы предложить более конкретный механизм генерации ионов H^+ и OH^- с участием этих групп и выписыванием возможных протолитических реакций – подобно тому, как это сделано в работах Р. Саймонса, В.И. Заболоцкого и Н.В. Шельдешова.

3. Доказательство более интенсивной генерации ионов H^+ и OH^- в присутствии ионов аммония в растворе основывается на утверждении, что частицы гидрата аммиака в анионообменной мембране могут депротонировать четвертичные аммониевые группы. Поскольку это весьма важная часть работы, следовало бы подумать об экспериментальной проверке этого эффекта. Частичное депротонирование функциональных групп должно привести к снижению эффективной обменной емкости мембраны. Такую потерю в емкости можно было бы оценить экспериментально.

4. Вывод №1 в диссертации сформулирован следующим образом: «Процесс взаимодействия ионов с мембранами при сорбции из раствора NH_4NO_3 с концентрацией $0,012 \text{ моль/дм}^3$ экзотермический, что обусловлено преобладанием энтальпии образования ионной связи над энергетическими затратами, связанными с дегидратационными эффектами и конформацией полимерных цепей ионообменника».

Неясно, каким было исходное состояние мембраны в процессе сорбции. Необходимо также уточнить, о каких мембранах идет речь.

5. В диссертации имеется небольшое число опечаток, встречаются неточности в описании литературных источников, неудачные выражения:

– В описании ссылки 13 неточно указано название монографии В.А. Шапошника и сотр. (Явления переноса в ионообменных мембранах). Неверно процитирована книга, изданная под редакцией Ярославцева А.Б. (источник 25).

– Стр. 16. Опечатка в слове «электроконвекции»

– Неточности терминологии: на стр. 12 вводится понятие «толщина реального диффузионного слоя». В литературе используется термин «полная толщина диффузионного слоя».

– Вместо «Следствием концентрационной поляризации является уменьшение ионных потоков через мембрану» следует писать «Следствием концентрационной поляризации является ограничение ионных потоков через мембрану»

– Автор справедливо отмечает, что «... в настоящее время для интенсификации процесса электродиализ ведут при «сверхпредельных» токовых режимах». Однако при этом она ссылается на публикации 1973 – 1988 гг.

– При ссылке на материалы, результаты, рисунки, взятые из книг, составленных из глав, написанных разными авторами (например, Мембраны и мембранные технологии / Под ред. Ярославцева А.Б. – М.: Научный мир, 2013), необходимо указывать номер главы, ее название и ее авторов.

Заключение

Сделанные замечания, часть которых носит рекомендательный характер, не снижают общей положительной оценки диссертационной работы К.Б. Ким.

Диссертация К.Б. Ким является законченной научно-исследовательской работой, содержащей новые результаты в области кинетики переноса ионов, осложненной взаимодействием переносимых ионов с продуктами диссоциации молекул воды и с фиксированными группами ионообменной мембраны. Проведенные в диссертации исследования и полученные результаты имеют существенное значение как для фундаментальных, так и прикладных аспектов электромембранных процессов разделения.

Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. Проведенные исследования и результаты соответствуют паспорту специальности 02.00.05 – электрохимия.

Работа базируется на достаточном числе исходных данных, примеров и расчетов.

Она написана хорошим литературным языком и аккуратно оформлена. По каждой главе и работе в целом сделаны четкие выводы.

Автореферат соответствует основному содержанию диссертации.

Диссертационная работа **Ким Ксении Борисовны** отвечает критериям, указанным в п. 9 “Положения о присуждении ученых степеней”, утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335), а ее автор несомненно, заслуживает присуждения искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

3 февраля 2017 г.

Официальный оппонент

доктор химических наук, профессор,

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,

почетный доктор Университета г. Монпелье, Франция,

профессор кафедры физической химии

Никоненко Виктор Васильевич

350040 Краснодар, ул. Ставропольская, 149, Кубанский государственный университет,
факультет химии высоких технологий

e-mail: nikon@chem.kubsu.ru, тел. 8-961-2199-573

Подпись Никоненко В.В. заверяю



ВЕРНО:

Ученый секретарь совета
университета

Касьянова **Е.М. Касьянова**