

УТВЕРЖДАЮ:

Директор федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Института  
общей и неорганической химии им. Н.С.  
Курнакова Российской академии наук  
доктор химических наук,  
член-корреспондент РАН

Иванов В.К.

« 09 » \_\_\_\_\_ 2023 г.



### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института  
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук  
на диссертационную работу Шарафана Михаила Владимировича  
«Управление концентрационной поляризацией ионообменных мембран путем  
направленной химической и физической модификации поверхности»,  
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук  
по специальности 1.4.6. Электрохимия**

#### **Актуальность диссертационной работы**

Одним из главных направлений развития электромембранных процессов, обеспечивающих их дальнейший прогресс, является использование интенсивных токовых режимов, которые осложняются концентрационной поляризацией ионообменных мембран (ИОМ) и сопряженных с ней эффектов, такими как электроконвекция и генерация  $H^+$  и  $OH^-$ -ионов. Снижение концентрационной поляризации и рост скорости массопереноса в электромембранных системах (ЭМС) достигается путем интенсификации конвективного перемешивания

примембранного раствора. Для этого традиционно используются сепараторы-турбулизаторы, однако перспективным является модификация поверхности мембран, вызывающая усиление электроконвекции.

Данная работа посвящена систематизации знаний о концентрационной поляризации и сопряженных эффектах, возможности управления указанными явлениями с целью повышения эффективности электродиализных (ЭД) процессов путем модификации объема и/или поверхности ИОМ, возможности повышения скорости полезного массопереноса путем минимизации изменения концентраций ионов в примембранном слое раствора. В связи с этим диссертационная работа М.В. Шарафана является актуальным научным исследованием, направленным на решение комплексной задачи повышения эффективности массопереноса в сложных электромембранных системах в условиях концентрационной поляризации в процессах обессоливания, разделения и концентрирования растворов электролитов. Совершенствование электродиализных процессов особенно важно для расширения областей практического применения мембранных технологий и повышения их конкурентоспособности по сравнению с традиционными малоэффективными и неэкологичными методами. Актуальность темы диссертации М.В. Шарафана подтверждается также ее поддержкой многочисленными грантами Российского фонда фундаментальных исследований, Российского научного фонда, а также девятью патентами РФ.

**Научная новизна** диссертационной работы обусловлена тем, что в ней разработана система характеристики мембранных систем, включающая экспериментальные и теоретические подходы к изучению свойств поверхности и объема ИОМ, комплексное использование которых обеспечивает получение необходимой и в определенной мере достаточной информации, позволяющей выявить основные закономерности концентрационной поляризации и сопряженных с ней эффектов. Впервые проведена количественная оценка вклада электроконвекции и каталитической диссоциации воды (КДВ) в перенос ионов через ИОМ в процессах ЭД обессоливания в интенсивных токовых режимах. Установлено, что механизм диссоциации воды в ЭМС определяется явлениями, протекающими в межфазной области пространственного заряда, причем процесс диссоциации воды при заданной плотности тока/скачка потенциала лимитируется

каталитическими реакциями с участием ионогенных групп. Показано, что при низких скоростях вращения диска катионообменной мембраны в растворе слабой кислоты кинетика массопереноса контролируется диффузионной доставкой молекул кислоты к поверхности мембраны, а при высоких скоростях вращения ( $>400$  об/мин) лимитирующей стадией является замедленная химическая реакция диссоциации кислоты. Обоснована возможность управления концентрационной поляризацией в ЭМС путем модификации ИОМ бифункциональным полиэлектролитным комплексом, которая способствует интенсификации электроконвекции и снижению концентрационной поляризации за счет подавления КДВ. Установлено, что процесс селективного переноса однозарядных ионов через бислойные и многослойные ИОМ характеризуется экстремальной зависимостью коэффициента специфической селективной проницаемости от плотности тока. При этом смена лимитирующих стадий переноса ионов является основным фактором, влияющим на вид этой зависимости.

### **Значимость полученных результатов**

Полученные в диссертационной работе результаты имеют важное прикладное и фундаментальное значение:

- создан и запатентован измерительный комплекс с ВМД для электрохимической характеристики ИОМ на основе регистрации вольтамперных характеристик, хронопотенциограмм, спектров электрохимического импеданса, индуцированных протеканием тока изменений рН раствора, электросопротивления мембран, а также парциальных токов и чисел переноса ионов;

- на основании данных экспериментального исследования с ВМД и теоретического моделирования установлено, что профилирование поверхности ИОМ позволяет увеличить полезный перенос ионов соли в сверхпредельных токовых режимах более чем в два раза за счет более интенсивного развития электроконвекции. Последнее в свою очередь приводит к подавлению КДВ в системе с такими мембранами. На основании полученных данных установлен антагонистический характер развития электроконвекции и КДВ при ЭД растворов в сверхпредельных токовых режимах;

- определены лимитирующие стадии переноса анионов слабой кислоты через катионообменную мембрану (КОМ) при электродиализе. Выявлены условия, при

которых скорость массопереноса определяется диффузионной доставкой молекул кислоты к поверхности мембраны, а также условия, при которых лимитирующей стадией является диссоциация молекул кислоты у поверхности мембраны;

- разработаны подходы к управлению концентрационной поляризацией с целью снижения ее нежелательных эффектов в процессах ЭД обессоливания, разделения и концентрирования. Показано, что различие в особенностях этого явления в указанных процессах обуславливает дифференциацию в способах модификации поверхности мембран;

- на основе результатов технико-экономического анализа оптимизированы условия проведения процесса ЭД концентрирования конденсата сокового пара аммиачной селитры с использованием гетерогенных ИОМ, в том числе отечественного производства. Показано, что в области умеренных концентраций рабочего раствора для ослабления нежелательных эффектов концентрационной поляризации ИОМ целесообразно проводить процесс концентрирования при плотностях тока ниже половины предельной плотности тока;

- разработан и запатентован способ получения органо-неорганических КОМ с пониженной влагоемкостью и электроосмотической проницаемостью для применения в процессе ЭД концентрирования.

Развитые в диссертационной работе экспериментальные и теоретические подходы химической и физической модификации поверхности ионообменных мембран используются при освоении лекционных модулей студентами магистратуры (направление подготовки: 04.04.01) кафедры физической химии факультета химии и высоких технологий ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» (Акт об использовании).

Результаты испытаний поверхностно-модифицированных МФ-4СКтэос в электродиализаторе-концентраторе лабораторного масштаба, а также технология получения таких композитных ИОМ переданы в ООО «Краснодарский компрессорный завод» (Акт передачи). Полученные в диссертационной работе результаты исследования ЭД концентрирования конденсата сокового пара аммиачной селитры используются специалистами АО «Невинномысский Азот» (г. Невинномысск, Россия), что подтверждено (Акт о внедрении).

Результаты исследования, полученные в диссертационной работе, могут быть

использованы в организациях, занимающихся изучением мембранных систем: ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», ФБГУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», ФБГУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, ФБГУН Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, ФГБОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина».

**Обоснованность и достоверность научных результатов** подтверждается грамотным и обоснованным применением комплекса современных физико-химических методов исследования, которые дополняют друг друга при характеристике мембранных материалов. Полученные экспериментальные данные хорошо воспроизводятся, качественно согласуются с теоретическими оценками и соответствуют фундаментальным физико-химическим закономерностям. Результаты, представленные в настоящей диссертации, не противоречат известным литературным данным, полученным независимыми исследователями.

Основные результаты диссертации были доложены автором на международных, всероссийских конференциях, семинарах и симпозиумах. Автором по теме диссертации опубликовано 50 работ, в том числе 30 статей в рецензируемых научных российских и международных изданиях из списка ВАК и индексируемых в библиографических базах данных Scopus и Web of Science, получено 9 патентов РФ, 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

### **Общая характеристика работы**

Диссертационная работа Шарафана М.В. по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени доктора химических наук. Она состоит из списка сокращений и обозначений, введения, 8 глав основного текста, выводов, списка использованных источников, включающего 377 наименований, и 3 приложений. Диссертация изложена на 397 страницах, содержит 129 рисунков, 22 таблицы.

Во **введении** обсуждена актуальность проблемы, сформулированы цель и

задачи работы, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость и апробация работы.

**Глава 1** представляет собой литературный обзор, посвящённый явлениям переноса в системах с ионообменными мембранами. Особенное внимание уделяется явлению концентрационной поляризации и сопряженным с этим явлением эффектам. Рассмотрены основные подходы к теоретическому описанию концентрационной поляризации в ЭМС.

Во **главе 2** выделен набор свойств поверхности и объема ИОМ, определяющих закономерности развития концентрационной поляризации в ЭМС. Отдельным блоком выделены свойства межмембранного канала, которые также важно учитывать при исследовании данного явления. На основе проведенного анализа данных была предложена оптимизированная система характеристики ИОМ и межмембранных каналов. Дано краткое описание экспериментальных методик и описаны уравнения, необходимые для расчета параметров, характеризующих проводящие свойства ИОМ. Проведен сравнительный анализ структурно-кинетических и транспортных характеристик наиболее распространенных коммерческих ИОМ.

**Глава 3** посвящена подходам к исследованию концентрационной поляризации, основанным на применении метода ВМД. Представлена схема нового разработанного электрохимического комплекса с ВМД, обеспечивающего одинаковую толщину диффузионного пограничного слоя, которую можно контролировать путем изменения скорости вращения мембранного диска. Предложена 2D модель, которая позволила теоретически обосновать равнодоступность поверхности мембраны в ячейке с ВМД и установить диапазон плотностей токов, при которых выполняются уравнения Левича.

В **главе 4** представлены результаты исследования концентрационной поляризации и сопряженных с ней эффектов, возникающих в системах с ИОМ при протекании предельного и сверхпредельного тока. Проведена оценка влияния каталитической генерации протонов и ионов гидроксила, а также электроконвекции на перенос ионов соли. Изучены параметры ВАХ ряда АОМ и КОМ и показано, что чем выше каталитическая активность фиксированных групп исследуемых мембран,

тем менее интенсивно развивается ЭК в системе. Полученные результаты позволили сделать вывод, что явления генерации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  и электроконвекции носят антагонистический характер: чем выше скорость КДВ, тем слабее ЭК; и наоборот, чем интенсивнее ЭК, тем меньше скорость КДВ.

**Глава 5** посвящена исследованию закономерностей переноса ионов и молекул слабых кислот в ЭМС при электродиализе. Показано, что скорость переноса ионов в таких системах при низких скоростях вращения ВМД лимитируется диффузионной доставкой молекул кислоты. Однако при увеличении скорости вращения мембранного диска кинетический контроль переходит к замедленной химической реакции – диссоциации молекул уксусной кислоты с образованием ионов  $H^+$  и  $A^-$ . В случае солей многоосновных кислот диссоциация может протекать в несколько стадий, что приводит к нескольким предельным токам. Верифицированы выражения для всех трех предельных токов.

В **главе 6** представлены результаты по модифицированию ИОМ бифункциональным полиэлектролитным комплексом, а также физическая модификация – профилирование мембран, выполненные с целью снижения концентрационной поляризации в процессах электродиализного обессоливания. Обсуждены причины увеличения массопереноса через модифицированные мембраны.

**Глава 7** посвящена вопросам управления конкурентным переносом ионов, которое предполагает создание специальных условий в ЭМС, обеспечивающих преимущественный перенос конкретных видов ионов, которые необходимо выделить/удалить из разделяемой смеси. Показано, что применение многослойных композитных ИОМ является весьма перспективным направлением развития мембранных технологий, так как мембраны такого рода могут иметь весьма высокую селективность и при этом обеспечивать высокую плотность потока предпочтительно проницаемого иона.

В **главе 8** представлены результаты по применению полученных фундаментальных знаний при оптимизации процесса электродиализного концентрирования. Приведены результаты лабораторных испытаний и технико-экономического анализа применимости мембран АМН, МА-41 и МА-41пр в составе мембранных пакетов промышленных ЭД установок для предельного

концентрирования и обессоливания конденсата сокового пара аммиачной селитры. Описан пример возможной технологической схемы.

### **Вопросы и замечания по диссертационной работе**

1. Работа содержит большой массив результатов исследования процессов переноса электролитов в различных условиях с использованием разных гомогенных и гетерогенных ионообменных мембран, в том числе модифицированных, что является достаточно сложным для восприятия и представления полной картины исследования. Логика автора в целом понятна, вместе с тем некоторые результаты выглядят разрозненно. Например, исследование переноса слабой одноосновной кислоты и ее анионов проведено для гетерогенных катионообменных мембран МК-40 на примере уксусной кислоты, в то время как исследование переноса анионов многоосновных кислот (на примере натриевых солей фосфорной кислоты) проведено для гомогенных анионообменных мембран АМХ. В некоторых случаях приведены результаты исследования только модифицированных мембран без сравнения с исходными. Так, на стр. 253 (рис. 6.3) автор утверждает, что мембрана МА-40М более стабильна, чем исходная МА-40. Однако результаты аналогичного эксперимента с мембраной МА-40 в работе не приведены.

2. В главе 2 диссертационной работы, посвященной разработке методологии исследования концентрационной поляризации в мембранных системах, предложена «оптимизированная система характеристики ионообменных мембран и межмембранных каналов», однако не вполне понятно в чем заключается оптимизация, почему приведенные на ней параметры ИОМ являются «необходимыми и достаточными» для определения закономерностей концентрационной поляризации ИОМ. Поскольку, по мнению автора, «знание таких параметров позволило бы предсказать сценарии развития эффектов, индуцированных протеканием тока», в ходе работы стоило бы показать это на конкретных примерах.

3. В работе недостает описания некоторых экспериментальных методик. Например, следовало бы изложить процедуру подготовки ИОМ и дать описание методов/способов экспериментального определения некоторых параметров этих



мембран, которые, в том числе, по мнению автора, контролируют закономерности концентрационной поляризации. Следовало бы привести более подробное описание метода измерения парциальных токов ионов соли с помощью ВМД и получения парциальных вольтамперных характеристик для различных ионов, поскольку эти данные активно используются в работе.

4. В работе (с. 238) не приведены исходные ВАХ системы мембрана АМХ-0.02 М раствор  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . В этой связи не понятно, каким образом проводилось вычитание омической составляющей ВАХ. Следует также пояснить физический смысл отрицательного дифференциального сопротивления (рис. 5.10 диссертации, рис. 11 автореферата). Учитывалось ли при описании свойств данной системы образование буферного раствора?

5. Часть исследований в данной работе проведены с использованием проточной ЭД ячейки с плоско-параллельным пакетом мембран, а не на установке с вращающимся мембранным диском, обладающим такими важными преимуществами как равнодоступность поверхности мембраны и возможность расчета толщины диффузионного слоя. Чем объясняется выбор разных конструкций установок/ячеек для исследования? Насколько корректно сопоставление характеристик различных мембранных систем, полученных на разных установках?

Сделанные замечания не влияют на высокую положительную оценку результатов диссертационной работы М.В. Шарафана.

### **Заключение**

Диссертация М.В. Шарафана представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком научном уровне, в которой решена актуальная научная проблема мембранной электрохимии, связанная с повышением эффективности массопереноса в ЭМС и установлением общих закономерностей развития концентрационной поляризации и сопряженных с ней эффектов в процессах обессоливания, разделения и концентрирования, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие практического применения мембранных технологий страны. Научные положения,

выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Текст автореферата отражает содержание диссертации.

Диссертация выполнена в рамках паспорта специальности ВАК 1.4.6. Электрохимия в части 1 «Термодинамические и транспортные свойства жидких и твердых ионпроводящих систем, электрон- и/или ион-проводящих полимеров, интеркаляционных соединений, электроактивных полимерных, неорганических, органических и композитных материалов»; в части 5 «Транспортные явления в жидких и твердых средах; диффузионный, миграционный и конвективный перенос; вынужденная и естественная конвекции; стационарные и переменноточковые процессы; смешанный транспортно-кинетический режим протекания процессов; макро- и микро/наноэлектроды. Развитие аналитических и численных методов анализа транспортных электрохимических процессов»; в части 7 «Электрохимия мембран. Явления переноса ионов и молекул в мембранных системах. Электродиализ, обратный осмос, опреснение воды и другие электромембранные процессы. Очистка растворов. Электрокинетические явления. Ион-селективные электроды»; в части 9 «Фундаментальные и прикладные аспекты процессов, составляющих основу электрохимических производств. Экспериментальные исследования и моделирование электрохромных систем, электрохимических сенсоров, электролизеров, преобразователей тока, и др. устройств и реакторов. Электрофлотационные явления и их применения»; в части 14 «Развитие экспериментальных методов анализа электрохимических систем. Теоретические основы электрохимических, электроаналитических и комбинированных методов».

Диссертационная работа М.В. Шарафана на тему «Управление концентрационной поляризацией ионообменных мембран путем направленной химической и физической модификации поверхности» отвечает требованиям п.п. 9-11, 13-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми последующими изменениями), предъявляемых к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук, а ее автор, Шарафан Михаил Владимирович, заслуживает

присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности  
1.4.6. Электрохимия.

Отзыв заслушан и обсужден на заседании секции «Физическая химия»  
ученого совета ФГБУН Института общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН (протокол № 11 от 08 ноября 2023 г.)

Ведущий научный сотрудник  
лаборатории ионики функциональных материалов  
ФГБУН Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,  
доктор химических наук, профессор РАН  
Стенина Ирина Александровна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)  
Почтовый адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31  
Телефон: 7-495-7756585; e-mail: info@igic.ras.ru; http://www.igic.ras.ru  
09 ноября 2023 г.

