

## ОТЗЫВ

Официального оппонента 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 темы диссертации**

Тема диссертационной работы Шарафана М.В., посвященная исследованию закономерностей концентрационной поляризации в электромембранных системах и разработке подходов к управлению этим явлением с целью повышения эффективности процессов электролиза, безусловно, является актуальной. Концентрационная поляризация неизбежно возникает в мембранных процессах и оказывает негативное влияние на их эффективность. Поэтому углубленное изучение механизмов концентрационной поляризации и разработка способов управления этим явлением имеют большое значение для совершенствования мембранных технологий.

### **Общая характеристика работы**

Работа выполнена на кафедре физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет». Диссертация изложена на 397 страницах, состоит из введения, восьми глав основного текста, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 377 наименований, трех приложений и благодарностей.

**Во введении** обоснована актуальность темы работы, четко сформулированы цель и задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость работы, степень достоверности представленных результатов. Приведены данные по апробации и публикации материалов диссертации.

**В первой главе** диссертации Шарафана М.В. представлен подробный обзор литературы, посвященный явлениям переноса в электромембранных системах.

Особое внимание уделено описанию концентрационной поляризации и сопряженных с ней эффектов. Рассмотрены основные теоретические модели, описывающие концентрационную поляризацию в электромембранных системах, включая одномерные и двумерные модели, а также модель конвективной диффузии к поверхности вращающегося дискового электрода (модель Левича).

Проанализировано современное состояние в области понимания механизмов сопряженных эффектов концентрационной поляризации: гравитационной конвекции,

электроконвекции и генерации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . Рассмотрены факторы, влияющие на эти эффекты.

Отражены современные представления об особенностях концентрационной поляризации при электродиализе в процессах обессоливания, разделения и концентрирования растворов.

На основе анализа литературных данных сформулированы предложения о потенциальных методах управления концентрационной поляризацией в электромембранных системах и определены основные параметры процесса, требующие оптимизации.

Литературный обзор свидетельствует о глубоком понимании автором современного состояния проблемы концентрационной поляризации в электромембранных системах и позволяет четко сформулировать задачи собственного исследования.

**Во второй главе** определен набор свойств поверхности (доля проводящей поверхности; размер проводящих участков и расстояние между их центрами; фактор шероховатости; химический состав и структура фиксированных групп) и объема ИОМ (электропроводность; осмотическая, диффузионная и электроосмотическая проницаемость; селективность; эффективные числа переноса противоионов и коионов), которые влияют на концентрационную поляризацию в ЭМС.

Предложена система характеристики мембран, включающая экспериментальные и теоретические методы для определения этих параметров.

**В третьей главе** описаны разработанный автором электрохимический комплекс с вращающимся мембранным диском и математическая модель, позволяющие исследовать концентрационную поляризацию в условиях контролируемой толщины диффузионного слоя.

**В четвертой главе** изучены парциальные токи ионов в процессах ЭД обессоливания в интенсивных режимах. Показан антагонистический характер электроконвекции и диссоциации воды.

**Пятая глава** посвящена исследованию механизма переноса ионов слабых кислот через ИОМ. Определены лимитирующие стадии и верифицированы уравнения для расчета предельных токов.

**В шестой главе** исследованы методы модификации ионообменных мембран (ИОМ) для снижения концентрационной поляризации в процессах электродиализного обессоливания. В частности, рассмотрена модификация слабоосновной анионообменной мембраны МА-40 с использованием бифункционального полиэлектролитного комплекса (сополимера акрилонитрила и диметилдиаллиламмонийхлорида). Экспериментально было

показано, что суммарная плотность тока через модифицированную мембрану МА-40М значительно выше, чем через исходную мембрану.

**Седьмая глава** посвящена управлению конкурентным переносом ионов. Описан эффективный метод получения мембран, селективных к переносу однозарядных противоионов, который включает нанесение на ИОМ-подложку тонкого ионопроводящего слоя с фиксированными ионами, заряд которых противоположен заряду фиксированных ионов подложки. В рамках этой работы были также исследованы двуслойные мембраны, основой которых служила АОМ МА-41, а в качестве модифицирующего слоя использовался катионообменный слой МФ-4СК. В настоящей главе представлена математическая модель, описывающая экстремальный ход кривой зависимости коэффициента селективной проницаемости от величины безразмерной плотности тока, в которой автор использует активности, а не концентрации компонентов.

**Восьмая заключительная глава** фокусируется на применении фундаментальных знаний, изложенных в предыдущих главах, для оптимизации процесса электромембранного концентрирования. Проведено изучение влияния осмотического и электроосмотического переноса воды на процесс электродиализного концентрирования, в частности были представлены значения предельной плотности тока ( $j_{lim}$ ) и критической плотности тока ( $j_{cr}$ ), при которой начинается интенсивная генерация ионов  $H^+$  и  $OH^-$  на мембранах.

Показано, что модификация мембраны МФ-4СК с использованием ТЭОС значительно снижает её водопроницаемость и повышает селективность переноса противоионов. Применение таких модифицированных мембран в процессе электродиализа с непроточными камерами концентрирования позволяет по оценке автора достичь почти двукратного увеличения степени концентрирования хлорида натрия.

### **Научная новизна**

В диссертационной работе получен ряд принципиально новых научных результатов для решения научной проблемы управления концентрационной поляризацией:

- Разработана система физико-химической характеристики ионообменных мембран (ИОМ), позволяющая точно определять параметры, влияющие на их электрохимическое поведение и развитие концентрационной поляризации в процессах электродиализа. Предложен алгоритм для определения таких параметров, как толщина диффузионного слоя, сопротивление мембраны, парциальные токи и числа переноса ионов.

- Установлено, что генерация ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в электромембранных системах (ЭМС), содержащих раствор соли сильной одноосновной кислоты, обусловлена главным образом каталитической диссоциацией воды (КДВ) с участием фиксированных функциональных групп мембран.
- Обнаружено, что интенсивность электроконвекции у мембран МК-41 слабее, чем у МК-40, что связано с подавлением электроконвекции продуктами диссоциации воды. Также установлено, что создание электрически неоднородной поверхности ИОМ усиливает электроконвекцию, подавляя КДВ.
- Впервые исследованы асимметричные биполярные мембраны с использованием метода вращающегося мембранного диска (ВМД), показано, что модификация мембраны позволяет регулировать скорость генерации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ .
- Разработаны теоретические основы управления конкурентным переносом ионов, предложено обобщенное понятие концентрационной поляризации и введено в рассмотрение представление о концентрационной поляризации пограничного слоя мембраны.
- Установлено, что концентрационная поляризация обессоливаемого раствора в процессах ЭД концентрирования играет важную роль. Показано, что модифицирование катионообменной мембраны МФ-4СК с помощью ТЭОС приводит к снижению влагосодержания и водопроницаемости мембраны, а также к увеличению ее селективности к переносу противоионов.
- Проведена оптимизация процесса электромембранного концентрирования на примере ЭД раствора аммиачной селитры, показано, что в условиях умеренной степени концентрирования важным параметром является критическая плотность тока  $j_{cr}$ . При этом наименьшая стоимость получаемой соли достигается при использовании профилированной мембраны МА-41.

### **Достоверность и обоснованность результатов работы**

Научные положения и выводы диссертационной работы основаны на знании автором теоретических представлений по созданию химических источников тока, на грамотном использовании комплекса физико-химических методов для исследования компонентов электрохимических систем, реализованных на современном оборудовании, на анализе литературных источников, и использовании общепринятых математических методов обработки экспериментальных данных. Положения, выносимые на защиту,

теоретически и экспериментально обоснованы. Результаты работы прошли апробацию на многочисленных конференциях и опубликованы в высокорейтинговых журналах.

### **Практическая значимость работы**

Практическая ценность работы заключается в разработке рекомендаций по снижению негативного влияния концентрационной поляризации на эффективность процессов электродиализа. Предложены эффективные способы модификации ионообменных мембран, позволяющие управлять этим явлением. Разработаны оптимальные условия электродиализного концентрирования раствора аммиачной селитры с учетом концентрационной поляризации.

**Выводы охватывают все выносимые на защиту положения и объективно отражают полученные научные результаты.**

### **Основные вопросы, замечания и пожелания**

1. В работе недостаточно подробно освещены практические аспекты применения разработанных подходов к управлению концентрационной поляризацией. Не приведены данные об экономической эффективности предложенных решений.

2. Желательно представить сравнительные данные по энергозатратам при использовании модифицированных и стандартных мембран для применения их в целевых мембранных системах.

3. На стр. 182, Рис. 4.9 значения предельной плотности тока нормируются на  $D^{2/3}c_0$ . Цель – оценка отклонения экспериментальных данных от теории Левича. Логичнее было бы нормировать значение экспериментальной предельной плотности тока на ее величину, рассчитанную по уравнению Левича.

4. В работе представлено недостаточно информации в части выбора задаваемых параметров модифицированных мембран: концентрации полиэлектролитного комплекса и толщины (а также однородности) формируемого слоя, геометрических параметров профилированных мембран. В то же время направленное варьирование данных характеристик представляется важным при разработке подходов к управлению свойствами мембран, влияющими на КП и сопряженные процессы.

5. Имеются отдельные стилистические погрешности в тексте автореферата и диссертационной работы.

Указанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационной работы, в которой на основании большого объема экспериментального материала решена научная проблема управления концентрационной поляризацией: выявлены закономерности концентрационной поляризации в различных электромембранных

системах и предложены оригинальные подходы к управлению этим явлением с целью повышения эффективности электродиализа. Диссертационная работа является законченным научным исследованием, выполненным на хорошем научном уровне.

### **Заключение**

Диссертация Шарафана М.В. «Управление концентрационной поляризацией ионообменных мембран путем направленной химической и физической модификации поверхности» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной проблемы, имеющей существенное значение для теории и приложений электромембранных процессов обессоливания, разделения и концентрирования.

Работа соответствует критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней для диссертаций на соискание ученой степени доктора наук.

Диссертация выполнена в рамках паспорта специальности 1.4.6. Электрохимия по пп 1, 5, 7, 9 а именно:

- Термодинамические и транспортные свойства жидких и твердых ионпроводящих систем, электрон- и/или ион-проводящих полимеров, интеркаляционных соединений, электроактивных полимерных, неорганических, органических и композитных материалов.
- Механистические и молекулярные аспекты многостадийных электрохимико-химических процессов с участием неорганических, металлоорганических и органических веществ; синтетические приложения. Транспортные явления в жидких и твердых средах; диффузионный, миграционный и конвективный перенос; вынужденная и естественная конвекции; стационарные и переменнo-токовые процессы; смешанный транспортно-кинетический режим протекания процессов; макро- и микро/наноэлектроды. Развитие аналитических и численных методов анализа транспортных электрохимических процессов.
- 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.
- 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.

По актуальности, новизне полученных результатов, научной и практической значимости диссертационная работа соответствует требованиям п.п. 9-11, 13-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), а ее автор Шарафан Михаил Владимирович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Я, Антипов Анатолий Евгеньевич, согласен на включение моих персональных данных в аттестационное дело по диссертации Шарафана Михаила Владимировича, их дальнейшую обработку и размещение в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет».

Официальный оппонент:  
Доктор химических наук (02.00.05 – Электрохимия), доцент  
начальник управления аналитического  
сопровождения проектов в сфере  
научно-технологического развития  
ФГБУ «Российский центр научной информации»

Антипов Анатолий Евгеньевич  
29.11.2023

Телефон: +7(963) 694-19-63  
Электронная почта: [89636941963antipov@gmail.com](mailto:89636941963antipov@gmail.com)

Адрес места работы:  
Федеральное Государственное бюджетное учреждение «Российский центр научной информации»  
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 32А  
Телефон: +7(499) 978-97-18

Подпись Антипова А.Е. заверяю  
Специалист по кадрам отдела кадров федерального государственного бюджетного учреждения «Российский центр научной информации» (РЦНИ)

Н.Н. Попова  
29.11.2023

Заверено

