

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию Шарафана Михаила Владимировича
«УПРАВЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИЕЙ ИОНООБМЕН-
НЫХ МЕМБРАН ПУТЕМ НАПРАВЛЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ И
ФИЗИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ»,
предоставленную на соискание ученой степени доктора химических наук
по специальности 1.4.6. Электрохимия

Актуальность темы диссертации

Электромембранные технологии сегодня широко применяются в процессах обессоливания, концентрирования или разделения в системах водоподготовки, в пищевых производствах, фармакологии. Экономическая целесообразность их использования во многом определяется эффективностью мембранных процессов, одной из основных причин снижения которой является возникновение концентрационной поляризации, неизбежно сопровождающей любой процесс электромембранный процесс.

Поскольку в отличие от баромембранных или диализных систем, в электромембранных системах явление концентрационной поляризации ионообменных мембран может сопровождаться различными сопряженными эффектами представляется важным изучение взаимного влияния процессов каталитической диссоциации воды с образованием H^+ и OH^- ионов и электроконвекции. Снижение концентрационной поляризации и рост скорости массопереноса в электромембранных системах может быть достигнуто путем интенсификации конвективного перемешивания примембранного раствора. В этом отношении весьма перспективным представляется модификация поверхности мембраны, вызывающая усиление электроконвекции. Однако возможности такой модификации изучены крайне недостаточно ввиду сложности как самого явления концентрационной поляризации, так и сопряженных с ним эффектов.

Таким образом, поставленные в диссертационной работе Шарафана М.В. задачи по установлению закономерностей развития концентрационной поляризации в электромембранных системах и формирование научных основ управления этим явлением для повышения эффективности процессов обессоливания, разделения и концентрирования, а также установлению способов практического использования разработанных подходов являются актуальными и их решение будет способствовать развитию электрохимии электромембранных процессов.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Шарафана М.В., изложенная на 397 страницах, состоит из введения, восьми глав, заключения и 4 приложений. Первая глава посвящена обзору научных публикаций по теме исследования, в главах 2-8 изложены результаты экспериментальных и теоретических исследований. В диссертации 129 рисунков, 22 таблицы, список использованных источников насчитывает 377 наименований.

Во введении приводятся краткие обоснования актуальности настоящего диссертационного исследования; формулируется его научная новизна, а также практическая и теоретическая значимость; представлены цель работы, ее основные задачи и положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор литературы, посвящённой явлениям переноса в системах с ионообменными мембранами (ИОМ). Особенное внимание уделяется явлению концентрационной поляризации и сопряженным с этим явлением эффектам. Рассмотрены основные подходы к теоретическому описанию концентрационной поляризации в электромембранных системах. Описано современное состояние в области понимания механизмов развития сопряженных эффектов концентрационной поляризации, а также факторы, влияющие на эти эффекты. Отражены актуальные представления об особенностях концентрационной поляризации в электромембранных процессах обессоливания, разделения и концентрирования.

Во второй главе представлена оптимизированная система характеристики ИОМ и межмембранных каналов. Система включает в себя основные экспериментальные методики исследования параметров поверхности и объема мембран, а также теоретические подходы, применяемые для интерпретации экспериментальных данных и определения взаимосвязи между структурой и свойствами. Также в данной главе проведен сравнительный анализ структурно-кинетических и транспортных характеристик, наиболее распространенных коммерческих ИОМ.

Третья глава содержит описание подходов к исследованию концентрационной поляризации, основанным на применении метода вращающегося мембранного диска. Усовершенствован метод вращающегося мембранного диска комплекс, учитывающий технические и конструкционные недостатки, выявленные при анализе предшествующих разработок. Определен гидродинамический режим, в котором разработанный комплекс обеспечивает равнодоступность поверхности мембраны в отношении массопереноса.

В четвертой главе представлены результаты исследования концентрационной поляризации и сопряженных с этим явлением эффектов, возникающих в системах с ИОМ при протекании предельного и сверхпредельного тока. Показано, что генерация ионов H^+ и OH^- в электромембранных системах, содержащих раствор соли сильной одноосновной кислоты, обусловлена главным образом каталитической диссоциацией воды с участием фиксированных функциональных групп. Впервые установлено, что такие сопряженные эффекты концентрационной поляризации, как каталитическая диссоциация воды и электроконвекции носят антагонистический характер.

Пятая глава посвящена исследованию закономерностей переноса ионов и молекул слабых кислот в электромембранных системах при электродиализе. Установлено, что в системах с ИОМ и растворами, содержащими молекулы и анионы слабых кислот, генерация ионов H^+ и OH^- может протекать не только по каталитическому механизму, но и в результате диссоциации молекул и анионов многоосновной кислоты на границе обедненный раствор/мембрана. Экспериментально верифицированы уравнения для расчета трех возможных

предельных плотностей тока в электромембранных системах с анионообменными мембранами в растворах солей многоосновных кислот.

В шестой главе представлены результаты по модифицированию ИОМ с целью управления концентрационной поляризацией и сопряженными с ней эффектами в процессах электродиализного обессоливания. Показано, что эффективным способом повышения скорости массопереноса может быть модификация ИОМ путем замещения каталитически активных функциональных групп (вторичных и третичных аминогрупп) на неактивные в отношении диссоциации воды группы (сильноосновные четвертичные аммониевые основания). Установлено, что развитие активной поверхности ИОМ путем их профилирования позволяет интенсифицировать электроконвекцию и, как следствие, увеличить предельную плотность тока и снизить скорость каталитической диссоциации воды.

Седьмая глава посвящена вопросам управления конкурентным переносом ионов в процессах электродиализного разделения путем нанесения на ИОМ тонкого слоя, заряд которого противоположен заряду мембраны-подложки. Впервые экстремальный характер зависимости коэффициента специфической селективной проницаемости таких мембран от плотности тока рассмотрен с точки зрения перехода кинетического контроля от одного слоя многослойной электромембранной системы. Впервые введено в рассмотрение представление о концентрационной поляризации пограничного слоя многослойной мембраны.

Восьмая глава посвящена повышению эффективности процессов электродиализного концентрирования путем применения ИОМ с профилированной поверхностью или гибридных органо-неорганических ИОМ. Показано, что модифицирование катионообменной мембраны МФ-4СК тетраэтоксисиланом, выполняющего роль «сшивающего» агента, приводит к снижению влагосодержания и водопроницаемости мембраны, а также к увеличению ее селективности к переносу противоионов. Тестирование нескольких коммерческих анионообменных мембран в процессе электродиализного концентрирования аммиачной селитры показало, что наименьшая стоимость получаемой соли достигается в случае мембраны МА-41 с профилированной поверхностью.

В заключении приведены основные выводы диссертационной работы, адекватно отражающие результаты проведенных исследований.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, и изложены ясным научным языком. Рисунки, таблицы, обозначения физических величин соответствуют требованиям ГОСТа.

Диссертационная работа Шарафана М.В. представляет собой логично выстроенное, завершенное научное исследование, посвященное установлению основных закономерностей развития концентрационной поляризации в электромембранных системах и формированию научных основ управления этим явлением для повышения эффективности процессов обессоливания, разделения и концентрирования.

Оценка новизны полученных результатов

Соискателем в ходе выполнения диссертационной работы получены новые результаты, наиболее значимые из которых:

- Разработана система физико-химической характеристики мембранных систем, включающая экспериментальные и теоретические подходы к изучению свойств поверхности и объема ИОМ, позволяющая количественно оценить вклад концентрационной поляризации в процессах электродиализного обессоливания, концентрирования и разделения.

- Усовершенствован метод вращающегося мембранного диска и установлены парциальные токи ионов соли и продуктов диссоциации воды через монополярные, асимметричные биполярные и профилированные мембраны в процессах электродиализного обессоливания и концентрирования.

- Впервые проведена количественная оценка вклада электроконвекции и каталитической диссоциации воды в перенос ионов через ионообменные мембраны в процессах электродиализного обессоливания в интенсивных токовых режимах.

- Доказано, что процесс диссоциации воды в электромембранных системах определяется явлениями, протекающими в межфазной области пространственного заряда и лимитируется каталитическими реакциями с участием ионогенных групп.

- Установлены основные закономерности развития электроконвекции и выявлены особенности ее влияния на концентрационную поляризацию в процессе электродиализного кондиционирования вина.

- Обоснована возможность управления концентрационной поляризацией в электромембранных системах путем модификации ионообменных мембран бифункциональным полиэлектролитным комплексом, способствующей интенсификации электроконвекции и снижению концентрационной поляризации за счет подавления каталитической диссоциации воды.

В целом, полученные автором результаты являются новыми знаниями в области электрохимии, имеют существенную теоретическую значимость и вносят вклад в развитие электрохимии электромембранных процессов.

Практическая значимость диссертации обусловлена разработкой научно-обоснованных подходов к управлению концентрационной поляризацией с целью снижения ее нежелательных эффектов в процессах электродиализного обессоливания, разделения и концентрирования, в том числе путем модификации или профилирования поверхности мембран, специфичных для каждого из указанных процессов. На основе результатов технико-экономического анализа оптимизированы условия проведения процесса электродиализного концентрирования конденсата сокового аммиачной селитры с использованием гетерогенных мембран, в том числе отечественного производства. Разработан способ получения органо-неорганических катионообменных мембран с пониженной влагоемкостью и электроосмотической проницаемостью для процесса электродиализного концентрирования.

Практическая значимость диссертации подтверждается 9 патентами РФ на изобретение, а также внедрением разработанных подходов в производственные процессы ряда предприятий РФ.

Достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений и сделанных выводов обусловлена грамотным и обоснованным применением комплекса методов исследования электрохимических процессов (метод вращающегося мембранного диска, вольтамперометрия, хронопотенциометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия, лазерная интерферометрия, измерения электропроводности, диффузионной и электроосмотической проницаемости мембран) и современных физических методов исследования морфологии мембран (сканирующая электронная микроскопия, оптическая микроскопия, рентгенофлуоресцентный анализ, инфракрасная спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения). Для теоретической интерпретации данных при математическом описании процессов переноса в мембранных системах использовалась микрогетерогенная модель ИОМ.

Результаты диссертации достаточно полно изложены в 50 печатных работах, в том числе основные результаты в 30 статьях в рецензируемых научных российских и международных изданиях из списка ВАК и индексируемых в библиографических базах данных Scopus и Web of Science, 9 патентах РФ на изобретение, 1 свидетельстве о государственной регистрации программы для ЭВМ и многократно обсуждались на международных и всероссийских конференциях.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Общие замечания по диссертационной работе

Квалификационная работа Шарафана М.В. производит благоприятное впечатление, однако следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже замечаний:

1. Разработанная соискателем система физико-химической характеристики мембранных систем с использованием как экспериментальных, так и теоретических подходов позволяет определить 22 параметра, определяющие свойства поверхности и объема ионообменных мембран. Для использования этой системы другими исследователями целесообразно было бы ввести иерархию параметров, поскольку не все они в равной степени необходимы, а получение некоторых весьма трудоемко, например, для поисковых исследований или тестирования серийных материалов.

2. При исследовании электропереноса ионов слабого электролита методом вращающегося мембранного диска (глава 5) автором использован раствор смеси сильной (соляной) и слабой (уксусной) кислот одинаковой концентрации 0,001 М «для поддержания постоянного значения pH». Почему для поддержания постоянства pH не был использован буферный раствор?

3. При модификации гетерогенных анионообменных мембран бифункциональным полиэлектролитным комплексом (глава 6) обсуждается подавление каталитической диссоциации воды за счет слабоосновных функциональ-

ных групп сильноосновными и, как следствие, усиление электроконвекции. Автор не приводит методики модифицирования и не обсуждает морфологию полученной модифицированной мембраны – толщину, сплошность модифицирующего слоя и т.д. Приводит ли данная модификация к изменению геометрической и электрической неоднородности поверхности ионообменных мембран?

4. На рисунке 6.13 не указана амплитуда накладываемого синусоидального сигнала при измерении спектров электрохимического импеданса асимметричных биполярных мембран.

5. В разделе 8.4 описана модификация мембран МФ-4СК тетраэтоксисиланом. Показано, что такая модификация обеспечивает значительное снижение переноса воды через мембрану, что позволяет получать более концентрированные растворы в процессе электродиализного концентрирования. Однако в работе не приводятся данные по измерению сопротивления модифицированных мембран. Может оказаться, что модификация приводит к неприемлемому росту сопротивления. Следовало бы также уделить внимание исследованию стабильности модифицированных мембран во времени.

6. Диссертация тщательно отредактирована, практически не встречаются опечатки, не корректные выражения и другие погрешности текста, за исключением, пожалуй, выражения «отрицательная корреляция» на с. 206. Однако автор вводит много аббревиатур (более 30), хотя некоторые из них упоминаются в тексте не более 2-3 раз, что затрудняет чтение и восприятие информации.

Отмеченные выше недостатки не оказывают существенного влияния на главные теоретические и практические результаты диссертации и не снижают достоинств исследования.

Заключение


В целом, 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, и в более общем плане для электрохимии. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.

Диссертационная работа соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми изменениями и дополнениями в действующей редакции), в том числе п.п. 9-14, и паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия:

п.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.

п. 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,
а ее автор Шарафан Михаил Владимирович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент
д.х.н. (02.00.05 Электрохимия),
доцент, профессор кафедры
«Химические технологии»
Южно-Российского государственного
политехнического университета (НПИ) имени
М.И. Платова,


Нина Владимировна Смирнова
«30» ноября 2023 г.


Согласна на обработку персональных данных.

Подпись Н.В. Смирновой заверяю.

Ученый секретарь ЮРГПУ (НПИ)


Н.Н. Холодкова

«30» ноября 2023 г.


Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», ЮРГПУ (НПИ)
346428, г. Новочеркасск, Ростовской области, ул. Просвещения, 132
тел. 8-8635-255967
e-mail: smirnova_nv@mail.ru