

УТВЕРЖДАЮ:

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

Иванов В.К.

« 09 » ноября 2023 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Цыгуриной Ксении Алексеевны

«Сопряженный перенос катионов аммония и молекул гидратированного аммиака в системах с ионообменными мембранами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки).

**Актуальность темы диссертации.** Азот в виде катионов аммония ( $\text{NH}_4^+$ ) считается одним из наиболее ценных нутриентов, необходимых для обеспечения жизнедеятельности человека, животных и растений. Кроме того, аммиак и его производные активно используются для производства взрывчатых веществ, полимеров, соды и других веществ. Мировое производство аммиака для удобрений и других целей составляет более 200 млн. тонн в год. Синтез, в основном, осуществляют методом Габера-Боша. Энергозатраты на этот процесс в ближайшие годы могут достичь 2% мирового энергопотребления. Причем, производство тонны аммонийных удобрений с использованием этого метода сопровождается генерацией 4-8 тонн углекислого газа, выбросы которого в атмосферу способствуют ускорению глобального потепления. Создание экономики замкнутых циклов по катионам аммония и аммиаку может одновременно снизить затраты на их производство и уменьшить техногенное давление на окружающую среду. Электродиализ в составе циркуляционных технологических схем позволяет одновременно извлекать ионы аммония из разбавленных растворов и повышать их концентрацию до коммерчески приемлемых значений. Кроме того, применение этого метода дает возможность безреагентно увеличивать pH перерабатываемых растворов. В этом случае катионы аммония превращаются в газообразный аммиак и селективно выделяются из многокомпонентных растворов. Недостатками современных электродиализных процессов являются низкая производительность и более высокие энергозатраты при переработке аммоний-содержащих сточных вод по сравнению с растворами электролитов, которые не участвуют в реакциях переноса протона. Причем, знания о причинах такого поведения



систем с ионообменными мембранами в аммоний-содержащих растворах носят фрагментарный характер.

Диссертационная работа Цыгуриной К.А. направлена на изучение закономерностей сопряженного переноса катионов аммония и молекул гидратированного аммиака в системах с ионообменными мембранами для совершенствования электродиализной переработки аммоний-содержащих растворов. Актуальность этого исследования предопределяется отсутствием у научного сообщества целостной картины о механизмах переноса катионов аммония и молекул гидратированного аммиака в мембранных пакетах электродиализаторов и важностью этих знаний для совершенствования электродиализного извлечения и концентрирования этих веществ. Диссертация выполнена в рамках проектов Российского Научного Фонда и Кубанского Научного Фонда, что также подтверждает ее актуальность.

**Общая оценка диссертационной работы.** Диссертационная работа представлена на 188 стр., включая 74 рисунка, 2 таблицы и список литературных источников из 258 наименований.

В первой главе рассмотрена роль аммонийного азота в устойчивом развитии биосферы, способы промышленного получения аммония и аммиака и источники их поступления в окружающую среду. Подробно проанализированы традиционные способы их рекуперации и мембранные технологии как неотъемлемая составляющая замкнутых циклов по этим ценным веществам. Особое внимание уделено электромембранным методам извлечения и концентрирования катионов аммония и гидратированного аммиака в составе комбинированных мембранных технологий. На основании анализа научно-технической литературы предложена собственная технологическая схема, включающая различные типы электродиализных аппаратов на финишных стадиях переработки аммоний-содержащих растворов. Отдельный раздел посвящен нерешенным проблемам электродиализа аммоний-содержащих растворов и современным представлениям о механизмах переноса катионов аммония в системах с ионообменными мембранами. Показано, что недостаточно глубокое понимание закономерностей транспорта ионов в таких системах сдерживает более широкое применение электромембранных методов.

Во второй главе представлены исследуемые катионо- и анионообменные мембраны и их характеристики; проанализированы химические свойства катионов аммония, в том числе их способность к участию в реакциях переноса протона; описан комплекс примененных экспериментальных методик, в том числе, методик для оценки рН внутреннего раствора, а также определения обменной емкости, удельной электропроводности, диффузионной проницаемости, вольтамперных характеристик, хронопотенциограмм, спектров электрохимического импеданса и массообменных характеристик ионообменных мембран.

Третья глава является центральной в представленной диссертационной работе. В ней обосновано существование характерного только для анионообменных мембран механизма переноса катионов аммония, сопряженного с переносом гидратированного аммиака, обозначенного для краткости как «облегченная» диффузия. С использованием экспериментальных данных и



результатов математического моделирования проанализировано влияние pH внешнего раствора, обменной емкости и состава фиксированных групп анионообменных мембран на степень реализации этого механизма и его влияния на транспортные характеристики анионообменных мембран в отсутствие электрического поля.

*Четвертая глава* посвящена исследованию поведения катионо- и анионообменных мембран в аммоний-содержащих растворах в условиях протекания электрического тока. Показано, что развитие каталитической диссоциации воды с участием фиксированных групп, электроконвекции или каких-то других электрохимических явлений слабо зависит от способности противоионов  $K^+$  или  $NH_4^+$  к участию в реакциях переноса протона. Напротив, электрохимические характеристики анионообменных мембран в аммоний-содержащих растворах в значительной мере отличаются от получаемых в растворах, содержащих катионы калия или натрия. Предложен механизм усиления генерации протонов благодаря сопряженному переносу через анионообменную мембрану коионов аммония и молекул гидратированного аммиака и участию этих веществ в реакциях протонирования-депротонирования. Обнаружена более существенная деградация анионообменных мембран при электродиализе аммоний-содержащих растворов и дано объяснение этому явлению. Проанализированы закономерности массопереноса через анионообменные мембраны, когда и противоион ( $H_2PO_4^-$ ), и коион ( $NH_4^+$ ) участвуют в реакциях протонирования-депротонирования.

*В пятой главе* обсуждаются приемы противодействия «облегченной» диффузии коионов аммония через анионообменные мембраны. Продемонстрирована перспективность объемного или градиентного модифицирования гетерогенных анионообменных мембран полимерами пиррола для увеличения выхода по току при электродиализе аммоний-содержащих растворов. Выявлены оптимальные токовые режимы и значения pH при применении еще одного приема для снижения «облегченной» диффузии коионов аммония: подкисления аммоний-содержащего раствора, циркулирующего в тракте концентрирования электродиализатора.

*В приложениях А и Б* приводятся постановка задачи, граничные условия и входные параметры математических моделей, использованных для прогнозирования диффузионных характеристик гомогенной анионообменной мембраны в растворах  $NH_4Cl$  или  $KCl$  в отсутствие электрического поля, а также для расчета значений pH в гомогенной анионообменной мембране и прилегающих диффузионных пограничных слоях при переносе различных форм фосфорной кислоты в наложенном электрическом поле.

**Научная новизна диссертационной работы.** Соискателем обнаружено не известное ранее явление «облегченной» диффузии коионов – катионов аммония в анионообменной мембране. Оно заключается в депротонировании катионов аммония в щелочной среде анионообменной мембраны с образованием молекул гидратированного аммония. Эти молекулы не имеют электрического заряда, и потому не подвергаются доннановскому исключению, беспрепятственно диффундируя к границе анионообменной мембраны/обедненный раствор. Попадая из мембраны в более кислый обедненный раствор, гидратированный аммоний превращается в катион аммония, а образовавшиеся ионы



гидроксила переносятся через мембрану к ее границе с обогащенным раствором. Показано, что в отсутствие электрического поля это явление приводит к увеличению диффузионной проницаемости анионообменных мембран в аммоний-содержащих растворах. В наложенном электрическом поле, особенно в сверхпредельных токовых режимах, оно способствует усилению генерации протонов на границе с обедненным раствором и является причиной электрохимической деструкции анионообменных мембран, которые содержат поливинилхлорид.

**Научная и практическая значимость полученных результатов.** Обоснованные в диссертационной работе Цыгуриной К.А. механизмы сопряженного переноса катионов аммония и молекул гидратированного аммиака, а также продуктов их протолиза в системах с ионообменными мембранами являются ключом для понимания причин низких выходов по току и высоких энергозатрат, достигаемых при электродиализной переработке аммоний-содержащих растворов, а также специфической электрохимической деструкции анионообменных мембран, изготовленных пастовым методом. Выявленные факторы, которые влияют на степень реализации этих механизмов, могут стать действенным инструментом для целенаправленного выбора и совершенствования анионообменных мембран, а также оптимизации условий осуществления электродиализного извлечения и/или концентрирования катионов аммония из жидких сред.

**Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций.** В исследовании использован широкий спектр современных электрохимических методов (вольтамперометрия, хронопотенциометрия, импедансная спектроскопия и др.), выполненных с использованием комплекса AutoLab100, который обеспечивает высокоточную цифровую запись данных. Полученные результаты дополняются данными сканирующей электронной микроскопии и флуоресцентной оптической микроскопии с использованием колористических индикаторов pH, а также данными измерения обменной емкости, диффузионной проницаемости, электропроводности ионообменных мембран и чисел переноса в них противоионов. Достоверность и обоснованность научных положений и выводов не вызывает сомнений благодаря применению соискателем статистических методов обработки экспериментальных результатов; их воспроизводимости; привлечению современных верифицированных математических моделей (микрогетерогенная модель, конвективно-диффузионная модель электродиализа, модели переноса катионов аммония или анионов фосфорной кислоты в системах с ионообменными мембранами и др.), хорошему согласию полученных знаний с литературными данными, а также опубликованию достигнутых результатов в высокорейтинговых научных журналах (6 статей, в том числе 3 в изданиях Q1) и их широкому обсуждению на 9 международных и всероссийских конференциях.

### **Вопросы и замечания по работе**

1. Нутриентами обычно называют не отдельные элементы, а органические и неорганические вещества (белки, жиры, углеводы, витамины и др.), входящие в состав пищевых продуктов



и используемые организмом человека или животного для обеспечения своей жизнедеятельности. В этой связи использование этого термина для аммонийного азота, содержащегося в сточных водах, удобрениях и пр., представляется некорректным.

Кроме того, использование термина «glycoside» на рис. 20 для обозначения углеводного остатка (глюкозы, рамнозы и пр.) является некорректным, т.к. гликозидом является вся молекула антоциана.

2. В диссертационной работе в разделе 1.4.5 представлены виды элементарных звеньев мембранных пакетов, используемых для различных типов электродиализа. При этом в камерах обессоливания (рис. 10 а-в, 11) в растворе одновременно находятся ионы кальция и гидрофосфат-анионы, что с учетом растворимости гидрофосфата кальция (20 мг на 100 г воды) представляется маловероятным.
3. В диссертационной работе на рис. 21 приведена колористическая шкала, составленная с применением антоцианов в зависимости от рН буферных растворов, на основе которой в дальнейшем делаются выводы о значениях рН внутреннего раствора в мембранах. Опираясь на нее, по изменению цвета достоверно можно судить только о переходе между кислыми и нейтральными или щелочными растворами (изменения цвета внутри кислого или щелочного диапазонов (см. также рис. 24, 27) почти не различимы и, напротив, приведенные на разных рисунках цвета образцов с близкими значениями рН могут сильно различаться). Кроме того, исследуемые мембраны, в частности, МК-40, МА-41, имеют небольшую желтоватую окраску, и избежать смешения цветов невозможно. Также возможно образование окрашенных комплексов антоцианов с катионами металлов. Например, используемые в работе катионы  $K^+$  дают пурпурные комплексы с антоцианами. В этой связи возникает вопрос о корректности выводов о сдвиге рН внутренних растворов мембран на 3-4 единицы в кислую и на 5-6 в щелочную области по сравнению с внешним раствором.
4. Приведенные на рис. 31 (б) диссертации и рис. 6 автореферата экспериментальные концентрационная зависимость интегрального коэффициента диффузионной проницаемости для  $NH_4^+$  достаточно хорошо совпадает с результатами расчетов по модели с учетом реакций протолиза катиона  $NH_4^+$ , в то время как для катионов  $K^+$  экспериментальные и рассчитанные данные не совпадают даже несмотря на отсутствие протолиза. Каковы причины данного расхождения?
5. При электродиализе аммоний-содержащих растворов с помощью анионообменных мембран АМХ, содержащих сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола и поливинилхлорид и изготовленным пастовым методом, наблюдается электрохимическая деструкция мембран, что приводит к падению характеристик мембран АМХ по сравнению с мембранами МА-41, также содержащих сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола с полиэтиленом в качестве связующего, впрессованные в армирующую сетку. Показано, что деградация мембран АМХ происходит в первую очередь за счет разрушения поливинилхлорида.



В этой связи следует пояснить, почему в работе основной акцент сделан именно на метод изготовления мембран, а не на их состав, как причину деструкции.

Указанные замечания, в основном, имеют частный или дискуссионный характер и не снижают общую положительную оценку диссертационной работы.

**Рекомендации по использованию результатов диссертации.** Полученные фундаментальные знания могут быть полезны при изучении других мембранных систем, в которых массоперенос в наложенном электрическом поле, сопряжен с химическими реакциями в растворах, на межфазных границах и внутри ионообменных мембран. Предложенные приемы противодействия «облегченной» диффузии катионов аммония могут быть использованы для совершенствования анионообменных мембран и оптимизации условий осуществления электродиализной переработки аммоний содержащих растворов. Полученные знания могут быть включены в лекционные курсы по электрохимии и современным мембранным методам в экологии в бакалавриате и магистратуре ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» по направлениям подготовки (04.03.01 Химия, 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, 04.04.01 Химия, 05.04.06 Экология и природопользование, 18.04.01 Химическая технология, 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии).

### **Заключение**

На основании проведенного обсуждения диссертационная работа Цыгуриной К.А. может быть оценена как законченный научный труд, который вносит заметный вклад в более глубокое понимание механизмов массопереноса ионов, участвующих в реакциях протолиза в ион-проводящих полимерах, их диффузионный, миграционный и конвективный перенос в межмембранном пространстве в условиях протекания электрического тока; электрокаталитическое ускорение диссоциации воды вблизи межфазной границы анионообменная мембрана/обедненный раствор, а также совершенствование современных электродиализных процессов переработки аммоний-содержащих растворов. Представленная научная квалификационная работа выполнена на высоком профессиональном уровне. Ее отличают применение взаимодополняющих современных экспериментальных методик, а также использование широкого спектра теоретических представлений, как в области определения взаимосвязи структура-свойства ионообменных мембран, так и в области воздействия химической природы электролитов на явления массопереноса в системах с ионообменными мембранами в условиях протекания электрического тока. Изложенный в диссертационной работе материал является полезным не только для развития электромембранных процессов, но и в сфере их практического применения, в частности, для выбора наиболее эффективных ионообменных мембран и оптимизации условий осуществления



электродиализного извлечения и концентрирования катионов аммония (или молекул аммиака) из различных жидких сред.

Диссертационная работа написана хорошим научным языком, аккуратно оформлена и сбалансирована. Основные положения, результаты и выводы отражены в автореферате и представлены в 16 печатных работах, в том числе, в 6 статьях в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК РФ. Материалы исследований доложены и обсуждены на профильных международных и всероссийских научных конференциях.

Диссертационная работа Цыгуриной Ксении Алексеевны на тему «Сопряженный перенос катионов аммония и молекул гидратированного аммиака в системах с ионообменными мембранами» по своему объему, актуальности, научной новизне, практической значимости и обоснованности сделанных выводов удовлетворяет всем 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), применительно к кандидатским диссертациям, и соответствует паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки) (в п.п. 1, 5, 7, 9), а ее автор, Цыгурина Ксения Алексеевна, заслуживает присуждения искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Отзыв заслушан и утвержден 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 Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,

доктор химических наук (специальность 02.00.21 – химия твердого тела)

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: stenina@igic.ras.ru

09 ноября 2023 г.

