

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию **Романюк Назара Александровича**

«Электрохимические свойства и специфическая селективность ионообменных мембран в смешанных растворах слабых и сильных электролитов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

Актуальность темы диссертации.

Обработка отходов металлургических предприятий, содержащих кислоты и ионы тяжелых металлов, с применением мембранных процессов – диализа, электродиализа – позволяет организовать безреагентный замкнутый технологический цикл с отсутствием вторичных отходов, что выгодно отличает мембранные технологии от процессов, применяющихся на данных предприятиях в настоящее время. Еще одним важным направлением использования мембранных технологий может стать обработка жидких отходов атомной промышленности, а именно выделение борной кислоты из водных растворов солей для ее повторного применения на производстве. Для подбора эффективной в конкретном процессе ионообменной мембраны, определения условий ее работы в электродиализных и диализных аппаратах при разделении растворов, содержащих сильные и слабые электролиты, нахождения условий управления процессом разделения веществ необходимо детальное изучение поведения определенных электромембранных систем. При этом необходимо учитывать зависимость ионной формы слабого электролита от рН, изменение величины которого имеет место при электродиализе как в растворе, так и внутри мембраны, на разных стадиях поляризации системы. В связи с этим диссертационная работа Н. А. Романюк, цель которой «изучить механизмы переноса ионов тернарных растворов сильных, а также смешанных растворов сильных и слабых электролитов через промышленные и модифицированные ионообменные мембраны для оценки их специфической селективности и эффективности применения в процессах электродиализного разделения и концентрирования», является актуальной.

Исследования по теме диссертации были поддержаны Российским научным фондом (проект № 22-13-00439), Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 18-38-20069), а также Кубанским научным фондом и ООО «Абинский ЭлектроМеталлургический завод» (проект № МФИ-П-20.1/15).

Общая характеристика работы.

Диссертационная работа Романюк Н. А., изложенная на 181 страницах машинописного текста, состоит из списка обозначений и

сокращений, содержания, введения, пяти глав, заключения, списка использованных источников и приложения. Содержит 10 таблиц, 61 рисунок и 194 литературных источника.

Во введении к диссертации обоснована актуальность исследования, проведена оценка степени разработанности выбранной темы, сформулированы цель и задачи работы.

В первой главе описаны электромембранные технологии - электродиализ с ионообменными мембранами, в том числе биполярными и фильтрационными, селекродиализ. Для электродиализа с ионообменными мембранами описаны принцип и варианты проведения, его применение, затронута проблема электроосмотической и осмотической проницаемости ионообменных мембран и приведены способы ее уменьшения. Дана информация о реверсивном и импульсном электродиализе, а также обратном электродиализе. Рассмотрена концентрационная поляризация при электродиализе и сопряженные с ней эффекты. Описано понятие «специфическая селективность ионообменных мембран», проанализированы факторы, влияющие на селективность мембран для разных стадий поляризации электромембранной системы. Представлены особенности переноса ионов сильных и слабых электролитов. Большое внимание уделено особенностям переноса ионов водорода в ионообменных мембранах, рассмотрены мембраны с повышенной селективностью к катионам водорода и протон-блокирующие мембраны. Обоснован выбор полианилина в качестве модификатора ионообменных мембран, описаны методы и способы их модифицирования.

Во второй главе описаны объекты исследования – ионообменные мембраны МК-40, МА-41, МФ-4СК, Ralex CMH PES, Ralex AMH PES, TWDDA3 (промышленно выпускаемые); МК-40/ПАНИ и МФ-4СК/ПАНИ (модифицированные в лабораторных условиях полианилином (ПАНИ)). Приведены методики исследования: электрохимических характеристик ионообменных мембран методом вращающегося мембранного диска (ВМД); электродиализного разделения электролитов; разделения борной кислоты и нитрата натрия; конкурентного переноса сильных электролитов в процессе электродиализа; предельного электродиализного концентрирования с одновременным разделением веществ; модифицирования катионообменных мембран полианилином; диализного разделения серной кислоты и сульфата никеля. Дана характеристика диализных и электродиализных аппаратов, применяемых в работе. Описаны методы определения концентрации веществ в растворах: титриметрические (соляная, серная, борная кислоты; соли никеля, меди 2+, железа 2+, 3+); хроматографический (ионы натрия, кальция, нитрата); спектрофотометрический (сульфат никеля).

В третьей главе представлены результаты исследования

электрохимических характеристик мембран Ralex CMH PES и Ralex AMH PES в растворах нитрата натрия и борной кислоты, полученные методом ВМД и методом электродиализа. Первый метод позволил автору предложить механизмы переноса борной кислоты через анионообменную мембрану при разных значениях pH (5,5 и 9,5). Второй метод - на основе анализа коэффициентов специфической селективной проницаемости, энергозатрат на реализацию процесса, величины потери борной кислоты – найти оптимальные условия электродиализной переработки раствора рассматриваемого состава.

В четвертой главе приведены результаты исследования электродиализного разделения сильных кислот и их солей с применением коммерческих и модифицированных полианилином мембран МК-40 и МФ-4СК. Получено, что для растворов NaCl/CaCl₂ и HCl/CaCl₂ поверхностное модифицирование мембран позволяет снизить выход по току двухзарядных катионов при неизменности энергозатрат на перенос 1 моль-экв вещества. При разделении серной кислоты и ее никелевой соли также отмечено ограничение переноса двухзарядных катионов металла для модифицированных мембран. При этом наибольший эффект достигается с использованием модифицированных гомогенных мембран. Выявлены особенности переноса ионов через МК-40 и МФ-4СК, модифицированные ПАНИ, которые автор связывает с различием микроструктур гетерогенного и гомогенного образцов. На основании исследований по предельному концентрированию раствора, содержащего соль никеля и серную кислоту, сделан вывод, что применение МК-40 и МК-40/ПАНИ позволяет эффективно сконцентрировать такой раствор; продемонстрированы условия процесса, позволяющие получать концентрат с разным соотношением соли и кислоты. Показаны преимущества мембран МФ-4СК/ПАНИ по сравнению с МФ-4СК для такой системы.

Пятая глава содержит результаты исследования комбинированного процесса диализа и электродиализа для селективного извлечения кислоты из смешанного раствора с одновременным ее концентрированием. Идея сочетания двух мембранных методов и условия проведения процесса апробированы и отработаны на лабораторной установке при обработке раствора, содержащего соль никеля и серную кислоту с мембранами Ralex AMH PES и TWDDA3. Можно говорить об универсальности найденного решения, так как данные, полученные на лабораторных ячейках при селективном извлечении кислоты из смешанного раствора, содержащего H₂SO₄ и NiSO₄, были положены в основу опытно-промышленных испытаний для других, более сложных объектов - отработанных технологических растворов ванн травления и омеднения, и показали хорошие результаты.

Диссертация и автореферат оформлены согласно требованиям, предъявляемым к ним, изложены ясным научным языком. Необходимо

отметить наличие смысловых переходов между разделами. Например, в последней части Главы 4 на основании проведенных экспериментов отмечается низкая эффективность разделения высококонцентрированных растворов методом электродиализа, говорится о возможности применения других мембранных методов, например, диализа. Диализ же описывается в следующей главе. Это подчеркивает целостность работы и логичность изложения.

Оценка новизны полученных результатов.

Основной научный результат работы заключается в установлении механизма переноса анионов борной кислоты через катионо- и анионообменные мембраны на разных стадиях поляризации электромембранной системы. Показано, что при pH 5,5 в сверхпредельных токовых режимах происходит диффузия молекулярной борной кислоты в фазу анионообменной мембраны, образование тетрагидроксидборат-аниона в фазе мембраны и его перенос по миграционному механизму. В слабощелочных растворах возможны два параллельных механизма: последовательный электродиффузионный перенос через диффузионный слой и мембрану анионов $B(OH)_4^-$, которые изначально присутствуют в растворе; химическая реакция образования аниона тетрагидроксидбората в щелочной среде и его последующий перенос по электродиффузионному механизму.

Показано, что модифицирование ПАНИ катионообменной мембраны (МК-40-гетерогенная или МФ-4СК-гомогенная) приводит к уменьшению переноса двухзарядных катионов по сравнению с однозарядными. Наибольшая эффективность разделения наблюдается с использованием МФ-4СК/ПАНИ, что автор связывает с особенностями микроструктуры гомогенных мембран и возможностью образования на их поверхности сплошного слоя модификатора. Применение композита на основе МФ-4СК позволяет селективно извлечь из раствора кислоту с одновременным ее концентрированием.

Практическую значимость диссертационного исследования определяет, прежде всего, то, что показана возможность извлечения кислоты из отработанных технологических растворов ванн омеднения и травления при совместном использовании диализа и электродиализного концентрирования. Имеется соответствующий акт опытно-промышленных испытаний экспериментальной мембранной установки.

Определен оптимальный режим проведения процесса селективного концентрирования кислоты из смешанного раствора серной кислоты и сульфата никеля.

Показана возможность успешного применения катионообменных

мембран, модифицированных полианилином, для разделения одно- и двухзарядных ионов при электродиализном обессоливании и предельном концентрировании.

Найдены условия повышения степени разделения нитрат- и борат-ионов электродиализом с ионообменными мембранами.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации.

Обоснованность результатов, полученных соискателем, базируется на корректности использованных в работе экспериментальных методик, согласованности данных эксперимента и строгих научных выводах.

Достоверность результатов исследования обеспечивается использованием комплекса современных методов исследования, в том числе метода вольтамперометрии на установке с вращающимся мембранным диском; метода Гитторфа для определения эффективных чисел переноса ионов; электродиализа с аппаратами, размер которых позволяет масштабировать полученные результаты на установки промышленного образца; применением высокоточного оборудования и химических реактивов, соответствующих стандартам, принятым в РФ. В целом полученные экспериментальные данные согласуются с данными, известными из литературы.

Результаты диссертации изложены в 11 печатных работах, в том числе 4 статьях в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых Scopus и Web of Science, и 7 тезисах докладов на научных конференциях всероссийского и международного уровня.

Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Общие замечания по диссертационной работе.

Отмечая несомненные достоинства диссертации Н.А.Романюк, необходимо отметить некоторые замечания.

1. В Главе 2 «Объекты и методы экспериментального исследования» приведены характеристики коммерческих ионообменных мембран, одной из которых является влагосодержание. Обращает на себя внимание достаточно высокое поглощение воды образцами Ralex CMH, PES Ralex AMH PES и TWDDA3 (79,9; 66,3 и 98,3 % соответственно), в сравнении с МК-40, МА-41 и МФ-4СК (37, 35,5 и 20 % соответственно). Это данные, полученные в настоящей работе или характеристики, указанные в технических паспортах фирм-изготовителей? Чем объясняется такая большая разница во влагосодержании при условии, что обменная емкость и влажность для большинства мембран меняются антибатно? Как меняется влагосодержание при модифицировании МК-40 и МФ-4СК полианилином, чему оно равно для МК-40/ПАНИ и МФ-4СК/ПАНИ? Было бы полезным

провести анализ результатов переноса веществ через мембраны с точки зрения влияния влагосодержания мембран, которое столь сильно различается для одинаковых по типу и/или функциональным группам образцов.

2. При диализном разделении соли никеля и серной кислоты (раздел 5.1) обнаружены достаточно интересные результаты, которые могут стать основой одного из направлений дальнейшего развития настоящего исследования: отмечается «отрицательная» осмотическая проницаемость для мембран Ralex-AMH-PES при рассмотренных условиях работы. Чем объясняется «отрицательная» осмотическая проницаемость? Встречался ли ранее такой эффект для данной мембраны, или других мембран, часто ли описывается в литературе? Не лишним было бы привести результаты статистической обработки данных, приведенных на рис. 54, б, демонстрирующем некоторый рост концентрации никеля в исходном растворе при осуществлении процесса разделения. Это позволило бы оценить значимость увеличения концентрации соли, усилить объективность и аргументированность сделанных выводов.

3. В разделе 5.3 оценивается изменение содержания Fe^{2+} в растворах при диализе в условиях эксперимента, проводимого в течение 90 часов. Принимались ли какие-либо меры для стабилизации Fe^{2+} в растворе при проведении эксперимента в течение продолжительного времени (почти 4 суток) в условиях уменьшения кислотности раствора?

4. В разделах 4.1 – 4.2 приведены результаты экспериментов по электродиализу, в которых рассматривается изменение определенных физических величин как функция напряжения на парной камере электродиализного аппарата. Как определялось напряжение на парной камере в настоящей работе?

5. В работе имеются опечатки, неудачные выражения и обозначения, например:

- с. 56, «МФ-4СК - ... сульфокатионитовая *перфорированная* мембрана»;
- с. 117, фрагмент «При этом, как для случая с гетерогенными, так и для случая с гомогенными мембранами в основном в КК переносится...для МФ-4СК в зависимости от плотности тока.» повторяется дважды;

- «На изображении сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) хорошо видно...»;

- в описании диализных и электродиализных аппаратов (Глава 2) даны четкие геометрические размеры, которые не предполагают изменения (например, фиксированная рабочая площадь мембран, расстояние между мембранами). Однако при описании процессов в работе можно встретить следующие выражения: «Объем камер электродиализного аппарата менялся в зависимости от приложенного напряжения», с. 66; «...был выполнен опыт с соотношением объемов камеры с ретентатом и пермеатом 0,5:1 л», с. 131,

хотя на самом деле речь идет об объемах растворов, циркулирующих в трактах ретентата и пермеата. Возможно, дело в том, что накопительные емкости с циркулирующими растворами также как и фрагменты диализных/электродиализных ячеек в работе называют камерами (например, рис. 55, ПК - промежуточная камера, а не промежуточная емкость).

Отмеченные выше недостатки не снижают общую высокую оценку работы, не оказывают существенного влияния на главные теоретические и практические результаты диссертации.

Заключение.

Диссертационная работа Романюк Назара Александровича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи, имеющей существенное значение для развития теории и приложений электромембранных процессов обработки смешанных растворов сильных и слабых электролитов. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.

Учитывая высокий научный уровень и новизну полученных результатов, большой объем экспериментальной работы, достоверность и обоснованность сделанных выводов, считаю, что данная работа соответствует критериям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми изменениями и дополнениями, в текущей редакции), в том числе п.п. 9-11, 13, 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. 5. Механистические и молекулярные аспекты многостадийных электрохимико-химических процессов с участием неорганических, металлорганических 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;

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;

п. 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,

а ее автор, Романюк Назар Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук (специальность 05.17.03 «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»), доцент, профессор кафедры неорганической химии и химической технологии ФГБОУ ВО «ВГУИТ»

Козадерова Ольга Анатольевна



02.11.2023

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий» (ФГБОУ ВО «ВГУИТ»)

Адрес: 394036, Россия, г. Воронеж, проспект Революции, д. 19
тел.: 8 (473) 255-38-87; e-mail: kozaderova-olga@mail.ru



Я, Козадерова Ольга Анатольевна, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

 О.А. Козадерова