

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию
Романюк Назара Александровича на тему «**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. Ионообменные мембраны, являются основой многих электрохимических процессов и технологий: диализ, электродиализ, мембранный электролиз, емкостная деионизация, обратный электродиализ, мембранные топливные элементы и т.д. В настоящее время мембранные технологии все чаще используются для разделения многокомпонентных растворов электролитов. Активно ведутся работы по увеличению эффективности процесса разделения при извлечении: катионов лития из рассолов, содержащих ионы натрия и двухзарядные катионы; катионов натрия, извлекаемых из морской воды; кислот из растворов-отходов металлургических предприятий, содержащих также соли тяжелых металлов; нутриентов из сточных вод и т.д.

Природа разделяемых электролитов во многом определяет механизм их переноса через ионообменные мембраны, и соответственно оказывает влияние на процесс их разделения. Перенос ионов сильного электролита осуществляется в основном по электродиффузионному механизму, исключение составляет катион водорода, транспорт которого в растворе и ионообменных мембранах имеет особенности.

Перенос слабого электролита через ионообменные мембраны под действием электрического тока, также имеет ряд особенностей и осложнен не полной степенью диссоциации и зависимостью его ионной формы от pH раствора снаружи и внутри мембраны.

Для улучшения эффективности разделения многокомпонентных растворов электролитов мембранными методами необходимо понимание механизма селективного переноса компонентов через ионообменные мембраны. В связи с этим цель, поставленная в работе Романюк Н.А., - исследование механизмов 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. Актуальность и важность проблематики данной диссертационной работы дополнительно подтверждается поддержкой этой тематики грантами Российского научного фонда, Российского фонда фундаментальных исследований, Кубанского научного фонда и ООО «Абинский электрометаллургический завод».

В работе Романюк Н.А. получен ряд **новых научных результатов**, имеющих теоретическую и практическую ценность. К наиболее важным, на мой взгляд, результатам можно отнести следующие:

- установление механизма переноса борной кислоты через анионообменные мембраны в растворах с нейтральным и слабощелочным значением pH;
- было показано, что поверхностное модифицирование гомогенной катионообменной мембраны полианилином приводит к уменьшению переноса многозарядных катионов и увеличению эффективности разделения по сравнению с исходными и гетерогенными модифицированными мембранами. Была установлена

причина разной степени влияния модификатора на свойства гомогенной и гетерогенной катионообменных мембран, которая заключается в различии их микроструктур и местом локализации модификатора;

- установлено, что модифицирование гомогенных мембран полианилином позволяет уменьшить осмотический и электроосмотический поток растворителя, а также существенно снизить поток двухзарядных ионов в процессе концентрирования смешанного раствора серной кислоты и сульфата никеля.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в том, что:

- были получены новые знания о механизме переноса анионов борной кислоты через катионо- и анионообменные мембраны, которые использованы для повышения степени разделения нитрат- и борат-ионов электродиализом с ионообменными мембранами;

- предложена концептуальная модель, объясняющая различную селективность модифицированных ПАНИ гомогенных и гетерогенных мембран;

- определен оптимальный режим проведения процесса селективного концентрирования кислоты из смешанного раствора серной кислоты и сульфата никеля;

- двухступенчатая технология рекуперации кислот из отработанных растворов была апробирована в условиях реального производства на технологических растворах-отходах металлургического предприятия и показала хорошие результаты (было извлечено 88 % соляной и 78 % серной кислоты).

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений и подтверждается использованием современных электрохимических методов исследования, высокоточного оборудования и химических реактивов, соответствующих стандартам, принятым в РФ. Полученные результаты согласуются с имеющимися литературными данными. Работа прошла неоднократную апробацию в виде докладов на научных конференциях различного уровня и довольно полно опубликована в реферируемых журналах.

По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых Scopus и Web of Science, и 7 тезисов докладов на научных конференциях всероссийского и международного уровня.

Диссертация Романюк Н.А. по **содержанию и структуре** полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Работа достаточно хорошо структурирована, состоит из списка обозначений и сокращений, оглавления, введения, 5 глав, выводов, списка литературы и приложения. Она изложена на 181 страницах машинописного текста, включая 10 таблиц, 61 рисунок и 194 литературных источника.

Во *введении* диссертации дается обоснование актуальности и степени разработанности выбранной темы, а также сформулированы цель и задачи работы.

Первая глава представляет собой обзор литературы посвященный принципу работы, классификации и применению электродиализа. Рассмотрены процессы, связанные с возникновением концентрационной поляризации ионообменных мембран при проведении электродиализа, особенности переноса ионов сильных и слабых электролитов через ионообменные мембраны под действием электрического поля. Проведен анализ публикаций, посвященных методам модифицирования катионообменных мембран с целью придания им селективности к однозарядным катионам.

Вторая глава описывает объекты исследования и методические особенности проводимых экспериментов и обосновывает используемые в работе методы анализа.

В *третьей главе* представлены результаты исследования электрохимических характеристик и специфической селективности ионообменных мембран в смешанном растворе нитрата натрия и борной кислоты. Исследованы вольтамперные характеристики ионообменных мембран в нитрат-боратных растворах на основании анализа которых предложены механизмы переноса борной кислоты через катионо- и анионообменные мембраны при различных значениях pH. Были определены наиболее эффективные режимы электродиализного разделения борной кислоты и нитрата натрия.

В *четвертой главе* представлены результаты исследования закономерности электродиализного разделения тернарных растворов сильных электролитов в широкой области рабочих напряжений с использованием промышленных ионообменных мембран и композитов с полианилином на их основе. Показано, что поверхностное модифицирование катионообменной мембраны позволяет задерживать двухзарядные катионы благодаря более сильному по сравнению с однозарядными катионами электростатическому отталкиванию от положительных азотсодержащих центров полианилина и повысить степень разделения компонентов растворов электролитов при проведении электродиализа.

В *пятой главе* представлены результаты исследования процесса рекуперации серной и соляной кислот из технологических растворов-отходов, содержащих кислоту и ионы тяжелых металлов, методом диализа с последующим электродиализным концентрированием.

В *заключении* суммированы основные результаты и сделаны обоснованные выводы по работе.

Автореферат полностью отражает основные результаты диссертационной работы.

Работа Романюк Н.А. выполнена на высоком научном уровне и в целом производит положительное впечатление. Тем не менее, по работе имеется ряд **замечаний и вопросов**:

1. В разделе 5.1. начальное изменение концентрации NiSO_4 в камерах обессоливания автор работы связывает с сорбцией ионов никеля ионообменными мембранами. Однако, не отмечена предельная величина такой сорбции и является ли она обратимой.
2. Была ли оценена стабильность гетерогенных мембран в растворах концентрированной и разбавленной серной кислоты? Каков планируемый срок эксплуатации мембран в таких растворах?
3. Предложенный в данной работе механизм переноса борной кислоты подробно описан для гетерогенных ионообменных мембран. Позволяет ли предложенный механизм переноса борной кислоты описать её транспорт через гомогенные ионообменные мембраны?

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку данной работы и носят дискуссионный характер.

Заключение. Считаю, что диссертация Романюк Назара Александровича на тему «Электрохимические свойства и специфическая селективность ионообменных мембран в смешанных растворах слабых и сильных электролитов» является законченной научно-квалификационной работой. Работа полностью соответствует Положению о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, в том числе п.п. 9-11, 13-14 (со всеми последующими изменениями), а ее автор –

Романюк Назар Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки).

Официальный оппонент:
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
лаборатории полимерных мембран
ФГБУН Ордена Трудового Красного
Знамени Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН



Грушевенко Евгения Александровна

25.10.2023

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
Адрес: 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 29
тел. +7(495) 647-59-27 доб. 202; e-mail. evgrushevenko@ips.ac.ru

Подпись Грушевенко Евгении Александровны заверяю.

А.О. Уланов



секретарь ИИХС РАН, г. м.

А.Кес /Калашникова И.С./

Я, Грушевенко Евгения Александровна, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.



/ Грушевенко Е.А. /