

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной работе и инновационной
деятельности ФГБОУ ВО «Южно-Российский
государственный политехнический

университет (НПИ) имени М.И. Платова»,

кандидат технических наук

Владимир Сергеевич Пузин



« 29 » 10 2023 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу
**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 диссертационной работы

В настоящее время актуальной задачей современных производств является утилизация отработанных технологических растворов, имеющих сложный состав. Традиционные технологии, которые используются для решения данной проблемы, имеют ряд недостатков, основным из которых является потеря ценных компонентов в результате переработки. Применение технологий с использованием ионообменных мембран позволяет разработать безреагентные экологически чистые процессы разделения веществ, для их повторного использования в производственном цикле. Эффективность процесса разделения определяется отношением потоков через ионообменную мембрану конкурирующих компонентов и зависит от ряда факторов, наиболее значимыми из которых являются свойства ионообменных мембран (их селективность) и природа разделяемых компонентов. Работа Романюк Н.А. является актуальной поскольку посвящена исследованию 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.

Научная новизна диссертационной работы обусловлена тем, что в ходе ее выполнения был установлен механизм переноса борной кислоты через ионообменные мембраны. Показано, что перенос борной кислоты через анионообменную мембрану при высоких значениях рН протекает по двум параллельным механизмам. Первый механизм является электродиффузионным и включает перенос через диффузионный слой и мембрану анионов $B(OH)_4^-$, присутствующих в исходном равновесном растворе. Второй механизм включает в себя химическую реакцию диссоциации борной кислоты и последующий перенос образовавшихся тетрагидроксидборат анионов. Также в ходе работы были изучены закономерности конкурентного переноса катионов сильного тернарного электролита через мембраны модифицированные полианилином (ПАНИ). Показано, что модифицированные мембраны обладают большей селективностью к однозарядным катионам по сравнению с исходными коммерческими мембранами. При этом эффект увеличения селективности более существенный при использовании гомогенных модифицированных мембран, что связано с особенностями их структуры. Исследован процесс селективного концентрирования раствора-смеси сульфата никеля и серной кислоты с применением исходных (МК-40 и МФ-4СК) и модифицированных (МК-40/ПАНИ и МФ-4СК/ПАНИ) мембран. Показано, что модифицирование гомогенных мембран слоем полианилина позволяет уменьшить осмотический и электроосмотический поток воды в камеру концентрирования и сконцентрировать серную кислоту в 24 раза, при этом содержание никеля в полученном концентрате на 95 % меньше содержания кислоты – это может позволить повторно использовать раствор из камеры концентрирования в дальнейшем технологическом процессе.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Романюк Н.А. по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она состоит из списка обозначений и сокращений, содержания, введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников и приложения. Работа изложена на 181 страницах машинописного текста, включая 10 таблиц, 61 рисунок и 194 литературных источника.

Во **введении** автор аргументировано формулирует обязательные положения по актуальности, научной новизне и практическому значению работы, четко определяя цель и основные задачи исследования.

Первая глава представляет собой подробный литературный обзор, в котором описан принцип работы, классификация и практическое применение метода 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.

Во **второй главе** описаны объекты и методы экспериментального исследования. Подробно описаны условия проведения мембранного разделения смешанных растворов электролитов.

В **третьей главе** представлены результаты исследования электрохимических характеристик и селективности ионообменных мембран в борат-нитратных растворах. Особое внимание уделено установлению механизма переноса борной кислоты через ионообменные мембраны при различных значениях рН. На основании результатов исследований механизмов переноса борной кислоты и нитрата натрия предложен и реализован процесс электродиализного разделения смешанного раствора сильного и слабого электролита.

В **четвертой главе** приводятся результаты исследования конкурентного переноса ионов сильных электролитов в процессе электродиализного разделения и концентрирования с использованием различных катионообменных мембран: гетерогенных, гомогенных и модифицированных ПАНИ.

В **пятой главе** представлены результаты исследования процесса переработки кислых технологических растворов, содержащих соли тяжелых металлов методом диффузионного диализа с одновременным электродиализным концентрированием с целью селективного извлечения кислот для повторного их использования.

В **Приложении** к диссертации приведен Акт проведения опытно-промышленных испытаний экспериментальной мембранной установки рекуперации кислот при производстве стальной проволоки. Показано, что разработанная в диссертационной работе гибридная мембранная установка позволяет очищать кислоты от механических примесей и солей тяжелых металлов и частично возвращать кислоты в технологический процесс при производстве стальной проволоки на предприятии ООО «Абинский Электрометаллургический завод».

Значимость полученных результатов

Полученные в диссертационной работе результаты имеют существенное значение для электрохимии в целом и, в частности, для применения электромембранных процессов в электродиализном разделении и концентрировании неорганических кислот.

Научная ценность диссертации заключается в следующем:

- получены новые знания о механизме переноса ионов через катионо- и анионообменные мембраны, которые использованы для повышения степени разделения нитратов и боратов электродиализом с ионообменными мембранами;
- выявлены закономерности конкурентного массопереноса одно- и двухзарядных катионов через мембраны, модифицированные полианилином. Показано, что композиты на основе полианилина могут успешно применяться для разделения смешанных растворов электролитов при электродиализном обессоливании и предельном концентрировании.

Практическая ценность результатов диссертационной работы заключается в том, что был определен оптимальный режим проведения рекуперации кислот двухступенчатой технологией, включающей диффузионный диализ и электродиализное концентрирование из отработанных технологических растворов ванн травления и омеднения. Показано, что извлечение серной и соляной кислот в результате очистки отходов с помощью данной мембранной технологии составляет 78 % и 88 % соответственно. При этом концентрация полученных кислот (1,7 М HCl и 1,25 М H₂SO₄) и содержание в них ионов тяжелых металлов позволяют использовать их повторно в технологическом процессе, что подтверждается актом проведения испытаний.

Результаты исследования, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы в организациях, занимающихся изучением мембранных систем: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, ФГБУН Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина».

Обоснованность и достоверность научных результатов подтверждается использованием комплекса современных методов исследования электрохимических свойств ионообменных мембран и их селективности в процессах разделения смешанных растворов. Полученные результаты хорошо воспроизводимы и не противоречат литературным данным.

Замечания по диссертационной работе

Следует обратить внимание автора на ряд представленных ниже замечаний:

1. Насколько правомерно называть реакцию (52), в ходе которой происходит присоединение аниона гидроксила к молекулярной борной кислоте, реакцией диссоциации борной кислоты?

2. Несмотря на обоснованность отсутствия в работе данных по прямому электродиализному разделению высококонцентрированного смешанного раствора, моделирующего раствор-отход ванны рафинирования меди, содержащий 2,5 М H_2SO_4 и 0,29 М $NiSO_4$, с использованием гомогенных модифицированных полианилином мембран МФ-4СК/ПАНИ, было бы интересным исследовать селективность данных мембран в высококонцентрированных растворах и провести сравнительный анализ с результатами разделения полученными в работе с использованием гетерогенных мембран.

3. Отсутствует обоснование выбора в качестве рабочего режима работы электродиализатора циркуляционного режима, тогда как в практическом электродиализе наиболее часто реализуются проточные режимы.

4. В работе представлены результаты определения специфической селективности мембранной пары в условиях электродиализного разделения растворов, содержащих серную кислоту и сульфат никеля. Было бы целесообразно дополнить эти результаты оценкой селективности индивидуальных ионообменных мембран.

5. Имеются некоторые замечания к оформлению диссертации:

- стр. 32, опечатка в слове «...для массообменна», должно быть «...для массообмена»;

- стр. 36, «Анализ ряда показывает, что сульфокатионитовые мембраны селективны к переносу двухзарядных ионов, по отношению к однозарядным», смысл фразы понятен, однако предложение необходимо перестроить;

- стр. 40, опечатка в слове «ионнами», должно быть «ионами»;

- стр. 43, рис.10 имеет плохое качество;

- стр. 64, таб. 2 выходит за левое поле;

- стр. 101, опечатка в слове «теоритическому», должно быть «теоретическому»;

- стр. 112, рис. 42 расположен не по центру.

Сделанные выше замечания не снижают общей высокой оценки и научной ценности результатов и не подвергают сомнению выводов представленной диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Романюк Н.А. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной научной задачи по установлению 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, имеющей существенное значение для развития электрохимии в общем плане, и, в частности для мембранной электрохимии.

Автореферат и публикации полно и правильно отражают основное содержание диссертации. Диссертационная работа соответствует направлениям исследований паспорта 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».

Результаты диссертационного исследования представлены и обсуждены на 7 всероссийских и международных научных конференциях и отражены в 4 статьях, опубликованных в изданиях, включенных в наукометрические базы данных Scopus и Web of Science. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений.

Диссертационная работа «Электрохимические свойства и специфическая селективность ионообменных мембран в смешанных растворах слабых и сильных электролитов» отвечает требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, в том числе п.п. 9-11, 13-14, а ее автор, Романюк Назар Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки).

Диссертация Романюк Назара Александровича «Электрохимические свойства и специфическая селективность ионообменных мембран в смешанных растворах слабых и сильных электролитов», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия рассмотрена и отзыв одобрен на заседании кафедры «Химические технологии» ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», протокол № 4 от 17 октября 2023 года.

Заведующий кафедрой «Химические технологии»
ФГБОУ ВО «Южно-Российский
государственный политехнический
университет (НПИ) имени М. И. Платова»,
доктор технических наук, доцент

 Липкин Михаил Семенович

Подпись Липкина М.С. удостоверяю:

Начальник управления персоналом
Южно-Российского государственного
политехнического университета (НПИ)
имени М.И. Платова



Иванченко Галина Георгиевна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», ЮРГПУ (НПИ), 346428, г. Новочеркасск, Ростовская область, ул. Просвещения, 132, тел. 8-8635-255394, rektorat@npi-tu.ru, <https://www.npi-tu.ru>