

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной работе и
инновациям ФГБОУ ВО
государственный
«Кубанский
университет»), канд. хим. наук



М.В. Шарафан

2023 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет»

Диссертация «Электрохимические свойства и специфическая селективность ионообменных мембран в смешанных растворах слабых и сильных электролитов» выполнена на кафедре физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет».

В период подготовки диссертации Романюк Назар Александрович работал в должности младшего научного сотрудника научно-исследовательской части федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет».

В 2017 году Романюк Н.А. с отличием окончил бакалавриат по специальности «Техносферная безопасность», в 2019 году окончил с отличием магистратуру ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по направлению подготовки 04.04.01 Химия. В 2023 году окончил аспирантуру ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки, профиль 02.00.05 Электрохимия.

Документ о сдаче кандидатских экзаменов (справка об обучении) выдана в 2023 г федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет».

Научный руководитель – Заболоцкий Виктор Иванович, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет».

По итогам обсуждения диссертационной работы Романюк Назара Александровича на тему «Электрохимические свойства и специфическая

селективность ионообменных мембран в смешанных растворах слабых и сильных электролитов» принято следующее заключение:

Актуальность темы и направленность исследования. Разделение смешанных растворов электролитов является одной из основных проблем мембранной электрохимии. Она интересна как в фундаментальном плане, так и имеет практическое приложение.

В настоящее время особо остро стоит задача утилизации отработанных технологических растворов металлургических предприятий, содержащих кислоты и ионы тяжелых металлов. Для обезвреживания кислых стоков в основном используют реагентную нейтрализацию гашенной известью. При этом она имеет ряд недостатков: большой расход реагентов, образование шлама, потеря ценных компонентов. Переработку необходимо осуществлять таким образом, чтобы можно было разделить кислоту и соль тяжелого металла и использовать их повторно. Применение технологий с использованием ионообменных мембран позволит решить эту проблему.

Самостоятельной задачей является разделение смешанного раствора сильного и слабого электролита. Примером такого раствора являются жидкие отходы атомной промышленности, которые содержат борную кислоту и минеральные соли. Для повторного использования борной кислоты, которая применяется в качестве поглотителя нейтронов на атомных электростанциях, необходимо произвести ее очистку от минеральных веществ, что можно осуществить методом электродиализа. Однако, электродиализное разделение растворов, содержащих слабый и сильный электролит, может осложняться смещением равновесия реакции диссоциации слабого электролита в примембранном слое раствора, а также внутри самой мембраны с образованием ионной формы, способной переноситься через ионообменные мембраны. Этот эффект негативно влияет на эффективность процесса электромембранного разделения. Изучение механизма переноса слабого электролита через ионообменные мембраны при различном значении рН, а также реакции его диссоциации в примембранном слое раствора позволит управлять процессом его электродиализного разделения.

Степень достоверности результатов проведенных исследований.

Достоверность полученных результатов исследования подтверждается использованием современных электрохимических методов исследования, высокоточного оборудования и химических реактивов, соответствующих стандартам, принятым в РФ. Полученные результаты согласуются с имеющимися литературными данными.

Научная новизна результатов работы

Установлен механизм переноса ионов борной кислоты через катионо- и анионообменные мембраны. Впервые 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 замедленную химическую реакцию диссоциации борной кислоты и последующий перенос образовавшихся тетрагидроксидборат анионов.

Исследован конкурентный перенос одно- и двухзарядных катионов в процессе электродиализа с катионообменными гетерогенными и гомогенными мембранами МК-40, МФ-4СК и мембранами, модифицированными полианилином МК-40/ПАНИ и МФ-4СК/ПАНИ. Показано, что нанесение слоя полианилина с положительно заряженными группами на катионообменную мембрану приводит к уменьшению переноса двухзарядных катионов. При этом наибольшая эффективность разделения наблюдается с использованием композитов на основе гомогенных ионообменных мембран, что связано с особенностями их структуры и образованием на их поверхности сплошного слоя модификатора.

Впервые показано, что применение гомогенных мембран МФ-4СК/ПАНИ обладающих специфической селективностью, в процессе предельного электродиализного концентрирования раствора сульфата никеля и серной кислоты, позволяет извлечь из раствора кислоту с одновременным ее концентрированием.

Изучен перенос кислот и солей тяжелых металлов при проведении процесса диффузионного диализа с одновременным электродиализным концентрированием. На основании определения потока веществ был предложен способ рекуперации кислот из технологических растворов-отходов.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы.

Получены новые знания о механизме переноса анионов борной кислоты через катионо- и анионообменные мембраны, которые использованы для повышения степени разделения нитратов и боратов электродиализом с ионообменными мембранами.

Показано, что катионообменные мембраны, модифицированные полианилином, могут успешно применяться для разделения одно- и двухзарядных ионов при электродиализном обессоливании и предельном концентрировании. Предложена концептуальная модель, объясняющая различную селективность модифицированных полианилином гомогенных и гетерогенных мембран. Определены оптимальные режимы проведения процесса разделения.

Совместное использование диализа и электродиализного концентрирования позволяет извлекать из отработанного технологического раствора ванн омеднения и травления кислоту и использовать ее повторно, что подтверждается соответствующим актом испытания экспериментальной мембранной установки.

Ценность научных работ соискателя.

Ценность работ диссертанта состоит в постановке и решении научных задач по повышению эффективности массопереноса в сложных электромембранных системах разделения и концентрирования тернарных растворов сильных, а также смешанных растворов сильных и слабых электролитов. Результаты исследования развивают и дополняют фундаментальные аспекты мембранной электрохимии в части создания новых эффективных модифицированных ионообменных мембран и их характеристики, исследования закономерностей конкурентного переноса одно- и двухзарядных ионов, изучения механизмов переноса слабых электролитов в электромембранных системах.

Полнота опубликования научных результатов. Научный вклад, внесенный диссертантом в опубликованные работы.

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. Все работы выполнены в нераздельном соавторстве.

Весь объем экспериментальных исследований, а также обработка результатов экспериментов выполнен лично соискателем. Анализ полученных результатов, формулирование выводов и подготовка публикаций проведены совместно с соавторами публикаций. Все работы выполнены в соавторстве. Материалы диссертационной работы являются опубликованными примерно на 95%.

Статьи:

1. Falina I., Loza N., Loza S., Titskaya E., Romanyuk N. Permselectivity of cation exchange membranes modified by polyaniline // Membranes. 2021. Vol. 11(3). № 227.

2. Loza S., Loza N., Korzhov A., Romanyuk N., Kovalchuk N., Melnikov S. Hybrid membrane technology for acid recovery from wastewater in coated steel wire production: a pilot scale study // Membranes. 2022. Vol. 12(12). № 1196.

3. Zabolotsky V.I., Romanyuk N.A., Loza S.A. Electrochemical properties and specific selectivity of ion-exchange membranes in borate-nitrate electrolyte solutions // Membranes and Membrane Technologies. 2023. Vol. 5, № 1. P. 1–10. (Заболоцкий В.И., Романюк Н.А., Лоза С.А. Электрохимические свойства и специфическая селективность гетерогенных ионообменных мембран в борат-нитратных растворах электролитов // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13, № 1. С. 3–14.)

4. Loza S.A., Romanyuk N.A., Falina I.V., Loza N.V. Electrodialysis separation and selective concentration of sulfuric acid and nickel sulfate using membranes modified with polyaniline // Membranes and Membrane Technologies. 2023. V. 5, № 4. P. 236–256. (Лоза С.А., Романюк Н.А., Фалина И.В., Лоза Н.В. Электродиализное разделение и селективное концентрирование серной кислоты и сульфата никеля с мембранами, модифицированными

полианилином // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13, № 4. С. 269–290.).

Тезисы докладов:

1. Romanyuk N., Loza S., Loza N. Competitive transfer of sodium and calcium ions through ion exchange membranes modified by polyaniline // Ion transport in organic and inorganic membranes: proceedings of the international conference. Krasnodar, 2019. P. 292–294.

2. Loza S., Loza N., Falina I., Romanyuk N. Application of composites based on ion-exchange membranes and polyaniline for separation of singly and multiply charged cations // International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials. Borovets, Bulgaria, June 16–21, 2019. P. 144–145.

3. Романюк Н.А., Лоза С.А., Коржов А.Н. Электродиализная переработка раствора, содержащего борную кислоту и нитрат натрия // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: сб. науч. трудов всеросс. конф. Екатеринбург: Издательский Дом «Ажур», 21-25 сентября 2020. С 231–234.

4. Романюк Н.А., Лоза С.А., Заболоцкий В.И., Коржов А.Н., Ковальчук Н.О., Смышляев Н.А. Селективное извлечение борной кислоты электродиализом // Химия: достижения и перспективы: сборник научных статей по материалам VI Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых (Ростов-на-Дону, 21–22 мая 2021 г.). С. 650–651.

5. Romanyuk N., Loza S., Zabolotsky V. Electrochemical properties and specific selectivity of ion-exchange membranes in borate-nitrate electrolyte solutions // Ion transport in organic and inorganic membranes: proceedings of the international conference. Sochi, 2021. P. 257–259.

6. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Лебедев К.А., Романюк Н.А. Перенос ионов через мембрану в условиях предшествующей медленной гомогенной химической реакции в диффузионном слое // Мембраны-2022. XV Юбилейная всероссийская научная конференция (с международным участием): тезисы докладов. Москва.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. С. 8–10.

7. Romanyuk N., Loza S., Zabolotsky V. Electrochemical behavior of ion-exchange membranes in nitrate-borate solutions // Ion transport in organic and inorganic membranes: proceedings of the international conference. Sochi, 2023. P. 243–245.

Диссертация **соответствует требованиям установленным в п. 14 Положения** о присуждении учёных степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (со всеми изменениями и дополнениями в текущей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям и является законченной научно-квалификационной работой.

Соответствие содержания диссертации специальности, по которой она рекомендуется к защите. Диссертационная работа Романюк Назара

Александровича на тему: «Электрохимические свойства и специфическая селективность ионообменных мембран в смешанных растворах слабых и сильных электролитов» по тематике, методам исследования, предложенным новым научным решениям соответствует паспорту научной специальности 1.4.6. Электрохимия в части 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»;** в части 5. **«Механистические и молекулярные аспекты многостадийных электрохимико-химических процессов с участием неорганических, металлоорганических и органических веществ; синтетические приложения. Транспортные явления в жидких и твердых средах; диффузионный, миграционный и конвективный перенос; вынужденная и естественная конвекции; стационарные и переменноточковые процессы; смешанный транспортно-кинетический режим протекания процессов; макро- и микро/нанозлектроды. Развитие аналитических и численных методов анализа транспортных электрохимических процессов»;** в части 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»;** в части 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».**

Диссертационная работа Романюк Н.А. посвящена исследованию разделения смешанных растворов электролитов, изучению механизмов переноса ионов тернарных растворов сильных, а также смешанных растворов сильных и слабых электролитов через промышленные и модифицированные ионообменные мембраны. В работе произведена оценка специфической проницаемости ионообменных мембран и эффективности их применения в процессах электродиализного разделения и концентрирования.

Соответствие требованиям к оформлению диссертационной работы, предъявляемые к работам, направленным в печать.

Оформление диссертационной работы Романюк Н.А. соответствует требованиям, предъявляемым к написанию кандидатских диссертаций.

Диссертация «Электрохимические свойства и специфическая селективность ионообменных мембран в смешанных растворах слабых и сильных электролитов» Романюк Назара Александровича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Заключение принято на расширенном заседании кафедры физической химии.

Присутствовало на заседании 14 чел. Результаты голосования: «за» – 14 чел., «против» – нет, «воздержались» – нет, протокол № 16 от 11 июля 2023 г.

Доктор химических наук, доцент,
заведующий кафедрой физической химии
федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования «Кубанский
государственный университет»

Ирина Владимировна Фалина

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Кубанский государственный университет»,
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149;
тел. +7(861)219-95-19;
www.kubsu.ru; rector@kubsu.ru

