

**На правах рукописи**



**Романюк Назар Александрович**

**Электрохимические свойства и специфическая  
селективность ионообменных мембран в смешанных  
растворах слабых и сильных электролитов**

**1.4.6. Электрохимия**

**АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Краснодар – 2023**

Работа выполнена на кафедре физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Научный руководитель: **Заболоцкий Виктор Иванович**  
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Козадерова Ольга Анатольевна**  
доктор химических наук, доцент, профессор  
кафедры неорганической химии и  
химической технологии ФГБОУ ВО  
«Воронежский государственный университет  
инженерных технологий»

**Грушевенко Евгения Александровна**  
кандидат химических наук, старший научный  
сотрудник лаборатории полимерных мембран  
ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт нефтехимического синтеза им.  
А.В. Топчиева РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Южно-Российский  
государственный политехнический  
университет (НПИ) имени М.И. Платова»

Защита диссертации состоится 21.11.2023 г. в 13:30 часов на заседании  
диссертационного совета Д 24.2.320.04 на базе ФГБОУ ВО «Кубанский  
государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар,  
ул. Ставропольская, д. 149, ауд.3030Л.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО  
«Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар,  
ул. Ставропольская, д. 149, на сайтах ВАК Министерства науки и высшего  
образования РФ <https://vak.minobrnauki.gov.ru/> и ФГБОУ ВО «Кубанский  
государственный университет» <https://www.kubsu.ru/>.

Автореферат разослан «\_\_\_» сентября 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор химических наук



С.А. Шкирская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Разделение смешанных растворов электролитов является одной из приоритетных задач мембранной электрохимии. Она интересна как в фундаментальном плане, так и имеет практические приложения.

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. При этом она имеет ряд недостатков: большой расход реагентов, образование шлама, потеря ценных компонентов. Применение технологий с использованием ионообменных мембран позволяет разработать безреагентные процессы разделения кислот и солей тяжелых металлов, таким образом, чтобы было возможно использовать их повторно. Также актуальной задачей является разделение смешанного раствора сильного и слабого электролита. Примером такого раствора являются жидкие отходы атомной промышленности, которые содержат борную кислоту и ионы сильных электролитов. Для повторного использования борной кислоты, которая применяется в качестве поглотителя нейтронов на атомных электростанциях, необходимо произвести ее очистку от примесей, что возможно осуществить методом электродиализа. Однако, электродиализное разделение растворов, содержащих слабый и сильный электролит, осложняется 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, включающего реакцию его диссоциации в примембранном слое раствора, позволит управлять процессом электродиализного разделения смешанных растворов.

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).

**Степень разработанности темы исследования.** Ранее А. Chapotot, М. Boucher, С. Vallois и др. установили, что коммерческие сульфокатионитовые мембраны обладают более высокой селективностью к переносу катиона водорода по сравнению с двухзарядными ионами тяжелых металлов, однако она оказывается недостаточной для эффективного разделения растворов кислот и их солей. Как показали в своих работах Y. Hu, P. Song, G. Chamoulaud, D. Bélanger, S. Tan и др., использование электродиализа с катионообменными мембранами, на поверхность которых нанесен слой модификатора, содержащего положительно заряженные группы, позволяет существенно увеличить селективность такой мембраны к катионам водорода за счет электростатического отталкивания слоем модификатора многозарядных катионов. Применение мембран, обладающих специфической селективностью к однозарядным ионам, позволяет с высокой эффективностью проводить процесс электродиализного разделения кислот и их солей.

Полианилин (ПАНИ) в форме эмеральдина представляет собой низкоосновный анионообменный материал с собственной протонной проводимостью, он легок в получении, химически стоек и является перспективным модификатором для придания

катионообменным мембранам селективности к однозарядным катионам (Т. Sata, Р. Sivaraman, М. Kumar, R.K. Nagarale и др.). Модифицирование поверхности ионообменных мембран ПАНИ позволяет снизить их электроосмотическую проницаемость (Н.П. Березина, С.А. Шкирская и соавт.) и увеличить содержание концентрата получаемого в процессе предельного электродиализного концентрирования солей (В.И. Заболоцкий и соавт.). Однако использование данных мембран в процессе электродиализного концентрирования кислот из смеси их солей с одновременным разделением исследовано не было.

Разделение смешанных растворов электролитов возможно осуществлять не только методом электродиализа с использованием мембран, обладающих специфической селективностью, но другими мембранными методами. Метод диффузионного диализа с анионообменными мембранами используется многими авторами (J. Xu, X. Tongwen, J. López и др.) для извлечения кислот из отработанных технологических растворов. Однако в процессе проведения диализа образуется большое количество разбавленной кислоты, концентрацию которой необходимо повышать для ее повторного использования.

Разделение сильного и слабого электролита методом электродиализа является сложным процессом. Перенос слабого электролита через ионообменные мембраны имеет ряд особенностей и осложнен смещением равновесия реакции его диссоциации. В работах Н.Д. Письменской, В.В. Никоненко было показано, что анион слабого электролита, при переносе через границу раствор/мембрана, способен изменять величину своего заряда вследствие различного значения рН внутри ионообменной мембраны и контактирующего с ней раствора. Увеличение величины заряда переносимого иона приводит к снижению выхода по току по целевому компоненту и увеличению энергозатрат на электродиализное обессоливание.

Возможность управления процессом электродиализного разделения смешанных растворов, содержащих слабый электролит путем изменения рН в примембранной области, была показана в работах Т.В. Елисеевой и соавт., которые обнаружили так называемый «барьерный эффект». Сущность этого эффекта заключается в том, что анионы слабого электролита взаимодействуют в примембранном слое раствора с катионами водорода, которые образуются в результате интенсивной диссоциации молекул  $H_2O$ . Это приводит к образованию молекулярной формы кислоты и снижению потока анионов слабого электролита. В растворах, содержащих аминокислоты, барьерный эффект вызван перезарядением ионов аминокислот у поверхности ионообменных мембран, в результате чего происходит снижение их переноса через мембраны (циркуляционный эффект). При этом аминокислота остается в камере обессоливания, тогда как другие ионы переходят в камеру концентрирования.

Если лимитирующей стадией переноса сильных электролитов через ионообменные мембраны является стадия массопереноса в диффузионном слое, то процесс переноса слабого электролита может лимитироваться скоростью реакции его диссоциации в примембранном слое раствора (показано О.В. Бобрешовой и соавт. при исследовании растворов глицина).

Таким образом перенос ионов и молекул сильных и слабых электролитов через ионообменные мембраны имеет ряд особенностей, а исследование его механизма представляет собой актуальную задачу. В связи с этим были определены цель и задачи диссертационной работы.

**Цель работы:** 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.

**Задачи работы:**

1. Исследовать механизм переноса борной кислоты через катионообменную и анионообменную мембраны при различных значениях pH. Определить наиболее эффективные режимы электродиализного разделения борной кислоты и нитрата натрия.

2. Изучить закономерности электродиализного разделения тернарных растворов сильных электролитов в широкой области рабочих напряжений с использованием промышленных ионообменных мембран и композитов с полианилином на их основе.

3. Провести электродиализное концентрирование раствора  $H_2SO_4/NiSO_4$  с использованием исходных и модифицированных полианилином мембран.

4. Исследовать процесс рекуперации серной и соляной кислот из технологических растворов-отходов, содержащих кислоту и ионы тяжелых металлов, методом диализа с последующим электродиализным концентрированием.

**Научная новизна основных результатов работы:**

Установлен механизм переноса ионов борной кислоты через катионо- и анионообменные мембраны. Показано, что перенос борной кислоты через анионообменную мембрану при высоких значениях pH 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 анионов тетрагидроксидбората через анионообменные мембраны.

Изучены закономерности конкурентного переноса одно- и двухзарядных катионов в процессе электродиализа с катионообменными гетерогенными и гомогенными мембранами МК-40, МФ-4СК и мембранами, модифицированными ПАНИ: МК-40/ПАНИ и МФ-4СК/ПАНИ. Показано, что модифицирование ПАНИ катионообменной мембраны 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.

Показано, что применение гомогенных мембран МФ-4СК/ПАНИ, обладающих высокой специфической селективностью к ионам  $H^+$ , позволяет селективно извлечь из раствора кислоту с одновременным ее концентрированием.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** 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.

Показано, что катионообменные мембраны, модифицированные ПАНИ, могут успешно применяться для разделения одно- и двухзарядных ионов при

электродиализном обессоливании и предельном концентрировании. 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.

Совместное использование диализа и электродиализного концентрирования позволяет извлекать кислоты из отработанных технологических растворов ванн омеднения и травления. Извлеченную из отходов кислоту возможно использовать повторно, что подтверждается соответствующим актом испытания экспериментальной мембранной установки.

**Методы исследования** выбирались в соответствии с поставленной целью и решаемыми задачами. Исследование характеристик мембран осуществлялось электрохимическими методами: вольтамперометрией на установке с вращающимся мембранным диском и определением эффективных чисел переноса ионов методом Гитторфа. Селективность мембранных пар исследовались методом электродиализа на аппаратах, размер которых позволяет масштабировать полученные результаты на установки промышленного образца. Химический состав растворов определялся методами титрования, жидкостной хроматографии, фотометрии.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Механизм переноса борной кислоты через анионообменные мембраны в слабощелочной среде включает электродиффузионный перенос анионов  $B(OH)_4^-$ , присутствующих в равновесном растворе и образующихся в ходе протекания замедленной реакции диссоциации молекулярной борной кислоты. В растворах с нейтральным и кислым значением pH перенос борной кислоты начинается в сверхпредельном токовом режиме и состоит из последовательных стадий: диффузии молекулярной  $H_3BO_3$  в анионообменную мембрану, образования анионов тетрагидроксидборатов в фазе мембраны и их последующего переноса по миграционному механизму.

2. Модифицирование поверхности гомогенных катионообменных мембран слоем полианилина позволяет более существенно снизить перенос многозарядных катионов в процессе электродиализного разделения смешанного раствора электролитов по сравнению с гетерогенными модифицированными мембранами.

3. Использование поверхностно модифицированной полианилином гомогенной мембраны в процессе предельного электродиализного концентрирования позволяет селективно извлекать кислоту из смешанного раствора кислоты и соли с одновременным ее концентрированием, за счет снижения осмотического и электроосмотического потока воды и переноса многозарядных ионов.

4. Применение двухступенчатой технологии, включающей блок диализа с анионообменными мембранами и электродиализного концентрирования, позволяет извлекать кислоты из отработанных кислых технологических растворов, содержащих соли тяжелых металлов, для повторного их использования.

**Личный вклад соискателя.** Весь объем экспериментальных исследований вольтамперных характеристик ионообменных мембран в борат-нитратных растворах, электродиализного разделения и концентрирования тернарных растворов сильных, а также смешанных растворов сильных и слабых электролитов, процесса рекуперации кислот из технологических растворов-отходов и обработка результатов экспериментов

выполнен лично соискателем. Постановка цели и задач исследования, анализ полученных результатов, формулирование выводов проведены совместно с научным руководителем. Научные публикации подготовлены в соавторстве.

**Степень достоверности и апробация результатов.** 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.

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.

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены и обсуждены на международных конференциях «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, Россия, 2019, 2021, 2023), «International workshop on electrochemistry of electroactive materials» (Болгария, Боровец, 2019), всероссийской с международным участием «Мембраны-2022» (Россия, Тула, 2022).

**Структура диссертации.** Диссертация состоит из списка обозначений и сокращений, содержания, введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников и приложения. Она изложена на 181 страницах машинописного текста, включая 10 таблиц, 61 рисунок и 194 литературных источника.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

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

В **первой главе** представлен 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.

Во **второй главе** представлены объекты и методы экспериментального исследования, использованные в данной работе.

Объектами исследования являлись коммерческие отечественные (МК-40, МА-41, МФ-4СК) и зарубежные (Ralex CMH PES, Ralex AMH PES, TWDDA3) ионообменные мембраны, а также катионообменные мембраны модифицированные ПАНИ (МК-40/ПАНИ и МФ-4СК/ПАНИ).

Модифицирование катионообменных мембран полианилином осуществляли по ранее известной методике, описанной в патенте<sup>1</sup>.

Электрохимические характеристики мембран Ralex CMH PES и Ralex AMH PES в боратно-нитратных растворах исследовали методом вращающегося мембранного диска (ВМД)<sup>2</sup>. Электродиализное разделение раствора 0,75 М Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> и 0,15 М NaNO<sub>3</sub> осуществляли в потенциостатическом режиме в электродиализном аппарате,

<sup>1</sup> Лоза Н.В., Лоза С.А., Кононенко Н.А. Пат. РФ № 2566415, заявл. 18.07.2014 : опубл. 27.10.2015.

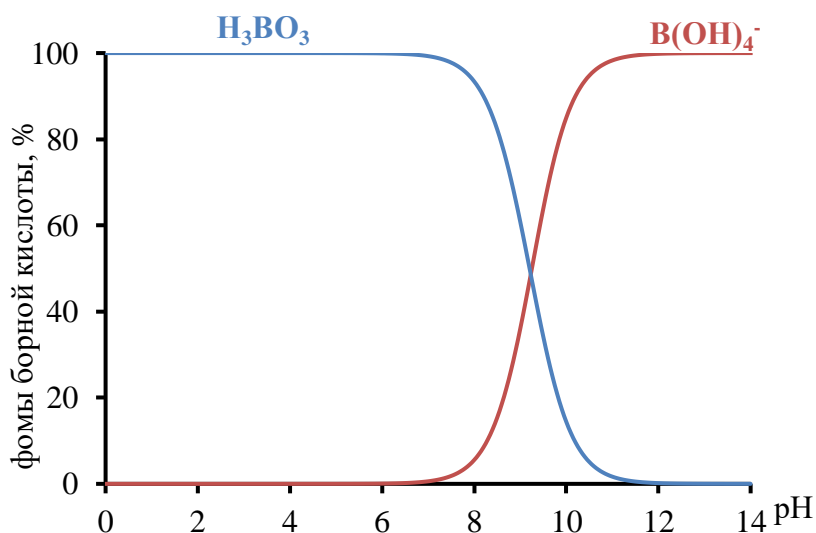
<sup>2</sup> Заболоцкий В.И., Шарафан М.В., Шельдешов Н.В., Ловцов Е.Г. // Электрохимия. 2008. Т.44. С. 155.

состоящем из чередующихся мембран Ralex CMH PES и Ralex AMH PES.

Электродиализное разделение смешанных растворов 0,1 М NaCl и 0,05 М CaCl<sub>2</sub>; 0,1 М HCl и 0,05 М CaCl<sub>2</sub>; 0,05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,05 М NiSO<sub>4</sub> осуществляли в электродиализном аппарате в потенциостатическом режиме. В качестве катионообменных мембран поочередно использовались: МК-40, МФ-4СК, МК-40/ПАНИ и МФ-4СК/ПАНИ. В качестве анионообменной мембрана МА-41. Исследование электродиализного концентрирования раствора 0,05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,05 М NiSO<sub>4</sub> осуществляли в электродиализаторе с непроточными камерами концентрирования (КК) в гальваностатическом режиме.

В **третьей главе** представлены результаты исследования электрохимических характеристик и селективности ионообменных мембран в борат-нитратных растворах.

Борная кислота является слабым электролитом и в зависимости от pH в растворе может находиться в различных формах (рис. 1). При низких значениях pH борная кислота находится в молекулярной форме, при высоких значениях pH борная кислота в основном представлена анионом тетрагидроксидбората B(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>.

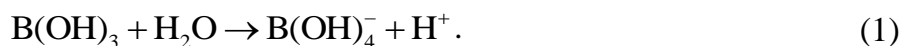


**Рис. 1.** Распределение форм борной кислоты при различных значениях pH. Суммарная концентрация всех форм борной кислоты  $\sum C(H_3BO_3) = 0,05 \text{ M}$

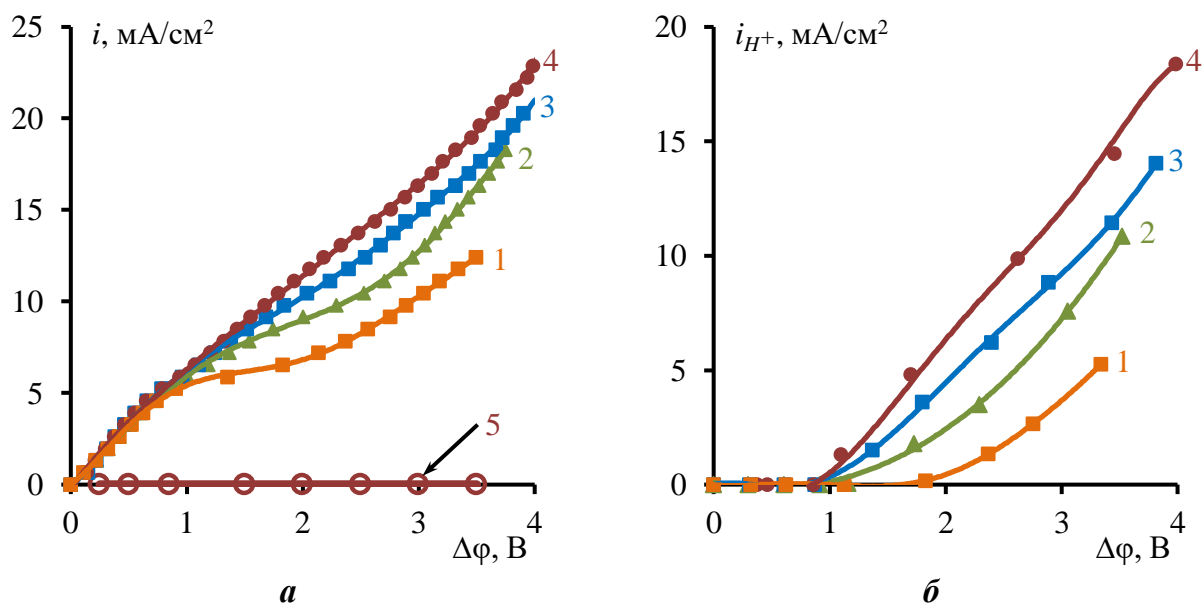
На рис. 2 а представлены вольтамперные характеристики (ВАХ) катионообменной мембраны в растворе 0,01 М NaNO<sub>3</sub> с различным содержанием борной кислоты, при pH=5,5. На этом же рисунке показана парциальная ВАХ по борат-анионам (кр. 5), рассчитанная по значениям эффективных чисел переноса ( $i_B = T_{Bi}$ ) при максимальном значении концентрации борной кислоты 0,05 М. Плотность предельного тока катионообменной мембраны не зависит от содержания борной кислоты в растворе, а перенос боратов во всем диапазоне плотностей тока, вследствие проявления эффекта доннановского исключения коионов, отсутствует (рис. 2 а, кр. 5). Форма ВАХ мембраны Ralex CMH PES зависит от содержания борной кислоты. С увеличением содержания H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> в растворе происходит увеличение угла наклона плато предельного тока. Как показали измерения парциальных ВАХ по катионам водорода (рис. 2 б), увеличение угла наклона происходит за счет увеличения интенсивности переноса катионов водорода через катионообменную мембрану с ростом  $\sum C(H_3BO_3)$ . Этот эффект объясняется тем, что при наступлении предельного состояния в



электромембранной системе у поверхности катионообменной мембраны в обедненном слое раствора происходит смещение равновесия реакции диссоциации борной кислоты в сторону образования ионной формы:



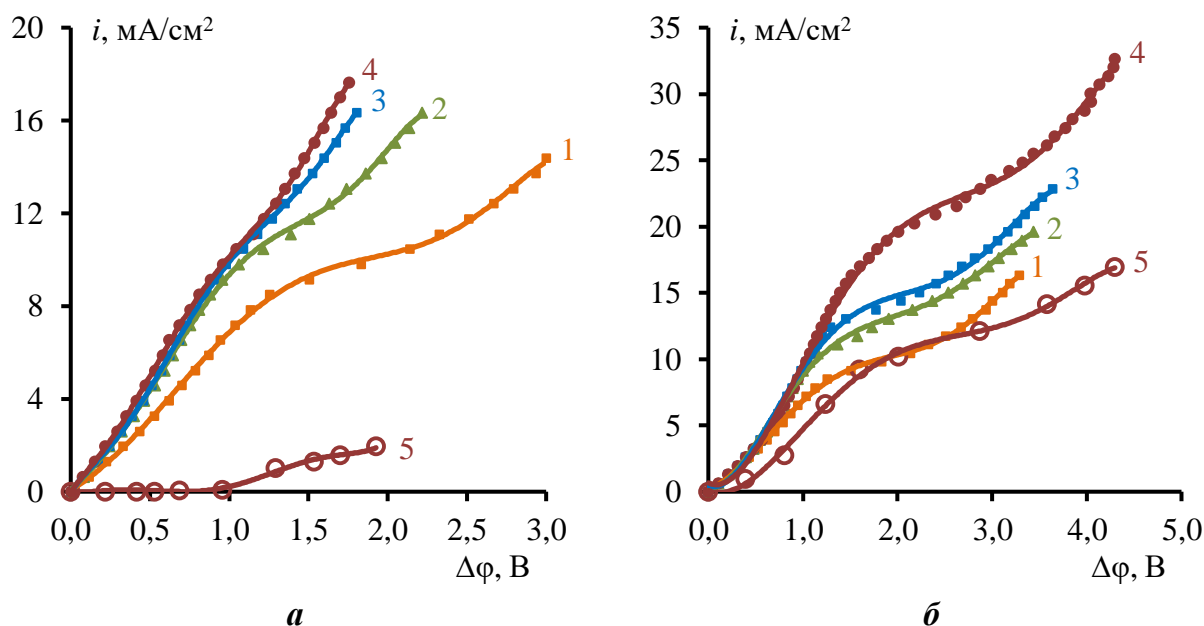
В результате у поверхности мембраны образуются катионы водорода, которые участвуют в массопереносе через ионообменную мембрану.



**Рис. 2.** Суммарные и парциальные ВАХ катионообменной мембраны *Ralex CMH PES*:  
**а** – суммарные ВАХ; **б** – парциальные ВАХ по катионам водорода.  
 ВАХ в растворах: 1 – 0,01 М NaNO<sub>3</sub>; 2 – 0,01 М NaNO<sub>3</sub>+0,01 М Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>;  
 3 – 0,01 М NaNO<sub>3</sub>+0,02 М Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>; 4 – 0,01 М NaNO<sub>3</sub>+0,05 М Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>;  
 5 – парциальная ВАХ по борной кислоте в растворе 0,01 М NaNO<sub>3</sub>+0,05 М Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub>  
 Угловая скорость вращения ВМД ω=100 об/мин

В допредельных токовых режимах перенос борат-анионов через анионообменную мембрану практически отсутствует (рис. 3 а, кр. 5), так как при рН 5,5 в растворе борная кислота находится полностью в молекулярной форме и не участвует в электропереносе. Однако при наступлении предельного состояния начинается перенос боратов через анионообменную мембрану. После достижения предельного тока на анионообменной мембране рН внутри мембраны смещается в более щелочную область. Сорбированная анионообменной мембраной молекулярная Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> при этом трансформируется в борат-анионы и начинается их электродиффузионный перенос через анионообменную мембрану. Таким образом, перенос борной кислоты через анионообменную мембрану при значении рН 5,5 в сверхпредельных токовых режимах состоит из стадии диффузии молекулярной борной кислоты в фазу анионообменной мембраны, диссоциации Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> с образованием тетрагидроборат-аниона и переноса В(ОН)<sub>4</sub><sup>-</sup> в фазе мембраны по миграционному механизму.

В слабощелочных растворах при рН=9,5 электроперенос анионов В(ОН)<sub>4</sub><sup>-</sup> через анионообменную мембрану *Ralex AMH PES* начинается уже при низких плотностях тока (рис. 3 б).



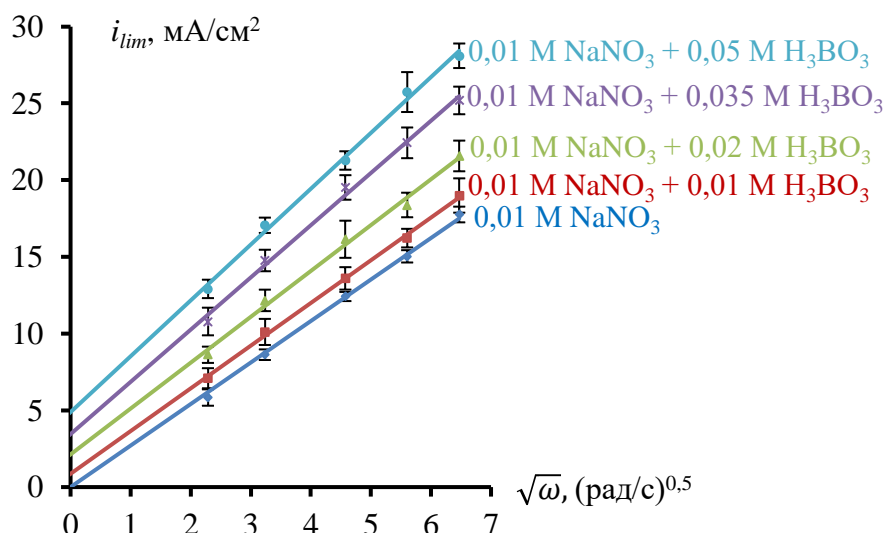
**Рис. 3.** Суммарные (1-4) и парциальные (5) ВАХ анионообменной мембраны Ralex AMH PES при pH 5,5 (а) и 9,5 (б) в растворах с различным содержанием борной кислоты: 1 – 0,01 М NaNO<sub>3</sub>; 2 – 0,01 М NaNO<sub>3</sub>+0,01 М H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; 3 – 0,01 М NaNO<sub>3</sub>+0,02 М H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; 4 – 0,01 М NaNO<sub>3</sub>+0,05 М H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. 5 - парциальная ВАХ по анионам тетрагидроксидбората в растворе 0,01 М NaNO<sub>3</sub> +0,05 М H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Угловая скорость вращения ВМД  $\omega=100$  об/мин

На рис. 4 представлена зависимость плотности предельного тока анионообменной мембраны Ralex AMH PES в растворах 0,01 М NaNO<sub>3</sub> при pH=9,5 с различным содержанием борной кислоты от корня квадратного из угловой скорости вращения ВМД ( $\sqrt{\omega}$ ). Зависимость  $i_{lim}$  мембраны Ralex AMH PES от  $\sqrt{\omega}$  в растворе 0,01 М NaNO<sub>3</sub>, линейна и экстраполируется на значение  $i_{lim}=0$  при отсутствии вращения мембранного диска,  $\omega=0$  (рис. 4), что соответствует теории Левича для случая диффузионной кинетики. В растворах, содержащих борную кислоту зависимость плотности предельного тока анионообменной мембраны от корня квадратного из угловой скорости вращения ВМД не экстраполируется в начало координат, когда толщина диффузионного слоя становится бесконечно большой. Это ненулевое значение предельного тока  $i_{lim}^0$  в нитрат-боратных растворах увеличивается с ростом  $\sum C(H_3BO_3)$  (табл. 1). Ранее такая закономерность была описана в литературе<sup>3,4</sup> для растворов аминокислот. Авторы объяснили наблюдаемый эффект тем, что из двух стадий массопереноса слабого электролита (химическая реакция протонирования аминокислоты и миграция получившегося катиона через мембрану) лимитирующей стадией являлась предшествующая миграции химическая реакция.

В растворах NaNO<sub>3</sub>+H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> при pH 9,5, молекулярная и диссоциированная формы борной кислоты находятся примерно в равных долях. Ненулевое значение плотности предельного тока при  $\sqrt{\omega}=0$ , соответствует кинетическому току реакции диссоциации борной кислоты.

<sup>3</sup> Загородных Л.А., Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Аристов И.В. // Электрохимия. 2006. Т. 42. С. 68.

<sup>4</sup> Загородных Л.А., Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Аристов И.В. // Электрохимия. 2005. Т. 41. С.310.



**Рис. 4.** Зависимость плотности предельного тока мембраны Ralex AMH от корня квадратного угловой скорости вращения ВМД в щелочных растворах (pH=9,5) с различным содержанием борной кислоты

**Табл. 1.** Значение  $i_{lim}^0$  в зависимости от суммарной концентрации борной кислоты

$\Sigma C(H_3BO_3), M$	$i_{lim}^0, mA/cm^2$
0,01	$0,97 \pm 0,04$
0,02	$2,13 \pm 0,26$
0,035	$3,45 \pm 0,27$
0,05	$5,04 \pm 0,91$

Таким образом, перенос борной кислоты через анионообменную мембрану в слабощелочном растворе (pH 9,5) протекает по двум параллельным механизмам. Первый механизм является электродиффузионным и включает перенос через диффузионный слой и мембрану тетрагидроксидборат анионов, присутствующих в исходном равновесном растворе. Второй механизм включает в себя замедленную химическую реакцию:



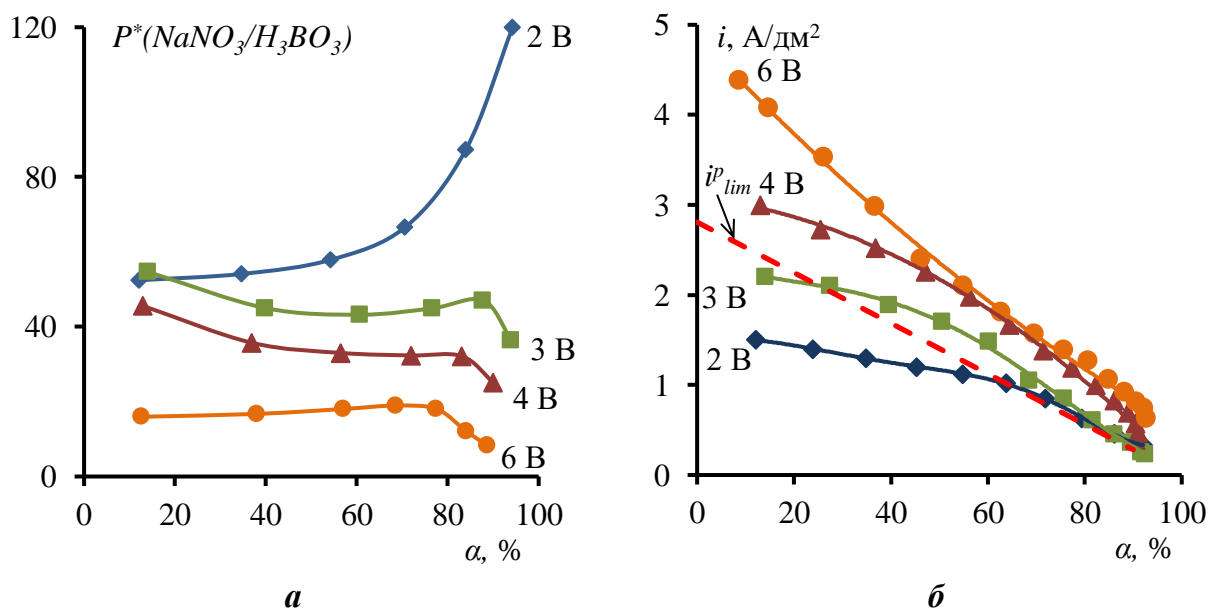
и последующий перенос образовавшихся тетрагидроксидборат анионов.

Также было выполнено исследование процесса электродиализного разделения раствора, содержащего  $NaNO_3$  и  $H_3BO_3$ , моделирующего отходы атомной промышленности. Для оценки эффективности процесса электродиализного разделения был рассчитан коэффициент специфической селективной проницаемости для мембранной пары  $P^*(K_1/K_2)$ :

$$P^*(K_1/K_2) = \frac{J(K_1)C_{K_2}}{J(K_2)C_{K_1}}, \quad (3)$$

где  $J(K_1)$  и  $J(K_2)$  - плотность потока компонентов  $K_1$  и  $K_2$ , соответственно, моль-экв·м<sup>-2</sup>·ч<sup>-1</sup>;  $C_{K_1}$  и  $C_{K_2}$  - концентрация компонентов  $K_1$  и  $K_2$  в камере обессоливания, моль-экв/л.

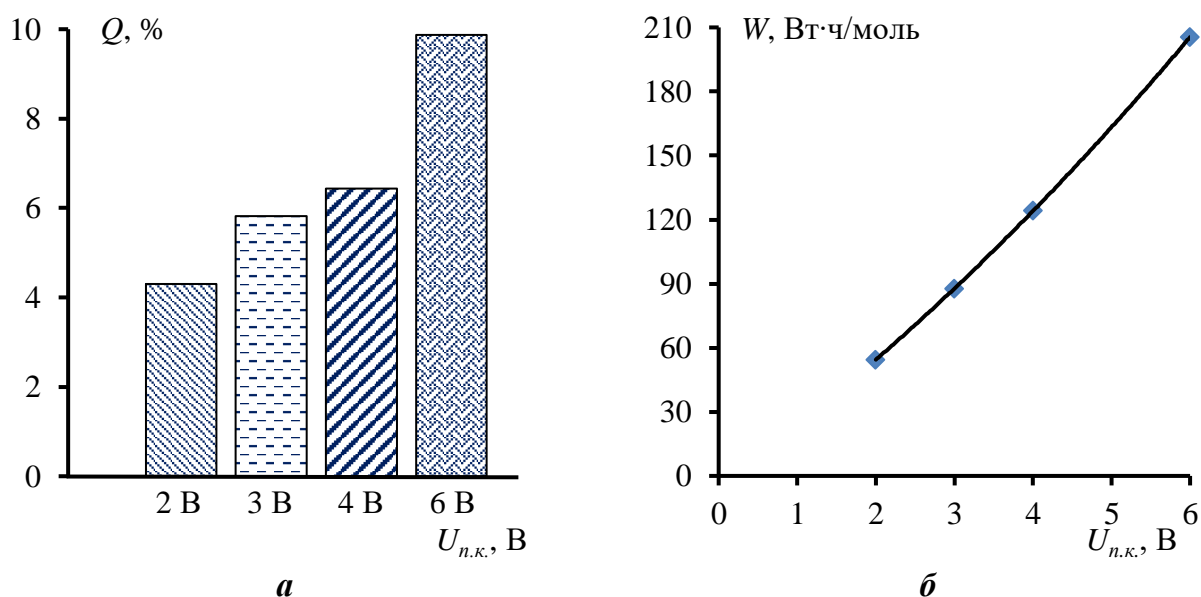
На рис. 5 а показаны зависимости коэффициентов специфической селективной проницаемости  $P^*(NaNO_3/H_3BO_3)$  от степени обессоливания раствора по нитрату натрия ( $\alpha$ ) при различных напряжениях на парной камере ( $U_{н.к.}$ ). На рис. 5 б пунктирной линией  $i^p_{lim}$ , показано значение плотности предельного тока для анионообменной мембраны, рассчитанное по уравнению Пирса. Проведение электродиализного разделения при 3, 4 и 6 В на парную камеру происходит в сверхпредельном токовом режиме на анионообменной мембране (рис. 5). При этом наблюдаются достаточно высокие потоки  $H_3BO_3$  в КК 0,4-1,92 моль·м<sup>-2</sup>·ч<sup>-1</sup>. Их увеличение по сравнению со значениями, полученными при  $U_{н.к.}=2$  В, обусловлено появлением тетрагидроксидборат анионов и их переносом через анионообменные мембраны. Согласно механизму, предложенному на основании исследований, выполненных методом ВМД, появление тетрагидроксидборат анионов происходит в результате протекания химической реакции (2) между сорбированной борной кислотой и появившимися в фазе мембраны ОН<sup>-</sup>-ионами. Резкое снижение значения  $P^*(NaNO_3/H_3BO_3)$  при достижении  $\alpha=80-86\%$  при напряжениях 3, 4 и 6 В связано с уменьшением в растворе концентрации  $NaNO_3$  до 0,03 М. В тоже время происходит рост потока  $H_3BO_3$  через анионообменные мембраны в сверхпредельном токовом режиме.



**Рис. 5.** Зависимость коэффициента специфической селективной проницаемости (а) и плотности тока (б) от степени обессоливания  $\alpha$ .  $i^p_{lim}$  - расчетная плотность предельного тока. Значения напряжения на парной камере ( $U_{п.к.}$ ) указаны на графиках

При напряжении 2 В на парную камеру наблюдается рост значения коэффициента специфической селективной проницаемости, рис. 5 а. При этом поток борной кислоты в КК электродиализатора составляет 0,18-0,31 моль·м<sup>-2</sup>·ч<sup>-1</sup>, в зависимости от значения  $\alpha$ , что в 10-2,7 раза меньше, чем поток  $NaNO_3$ .

Электродиализная переработка смешанного раствора борной кислоты и нитрата натрия является наиболее эффективной при низком напряжении на парную камеру (2 В), так как этот режим соответствует наибольшему значению  $P^*(NaNO_3/H_3BO_3)$  (рис. 5 а), наименьшим потерям бора и энергозатратам (рис. 6).



**Рис. 6.** Зависимость потерь борной кислоты (а) и энергозатрат (б) от напряжения на парной камере электродиализатора

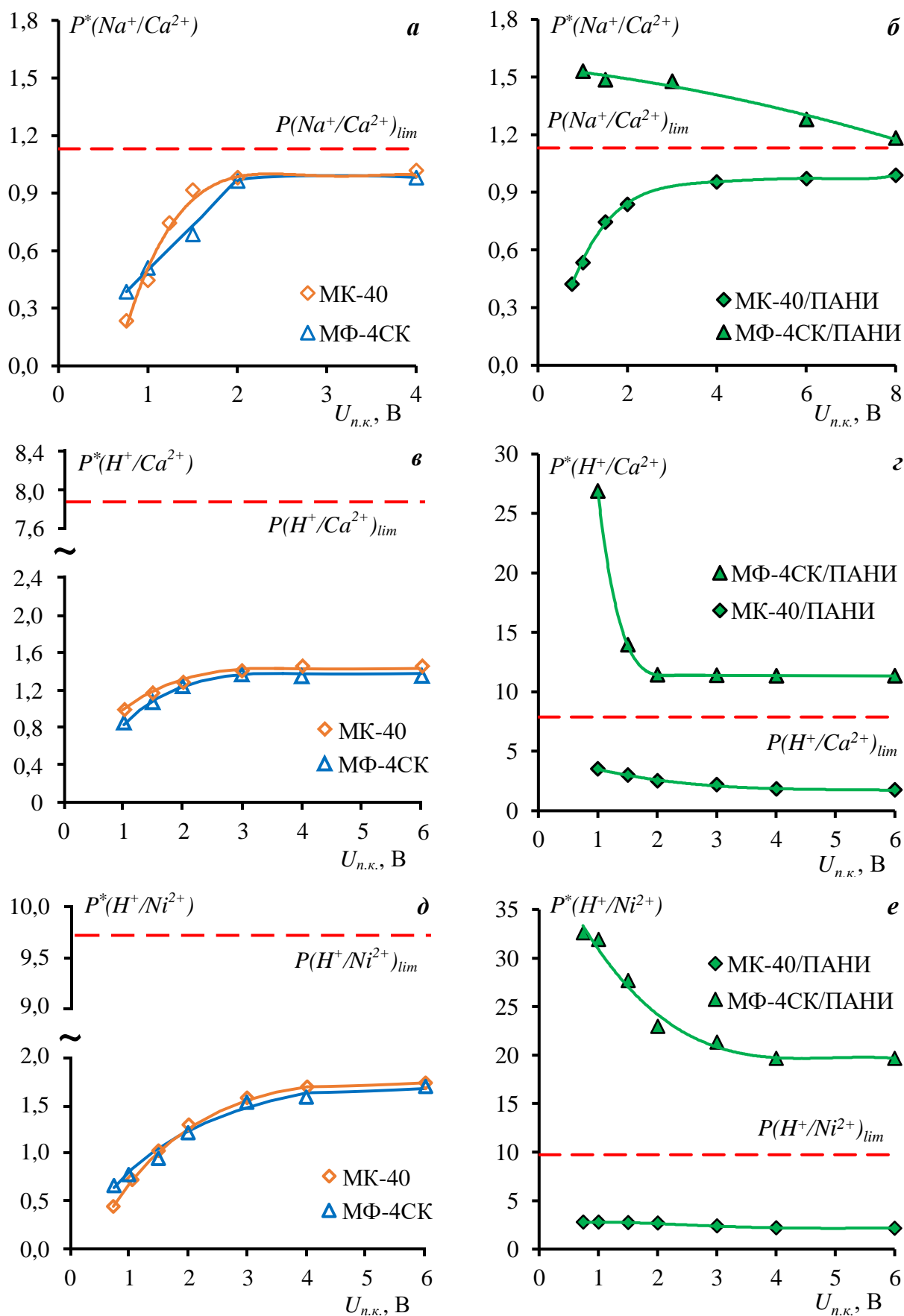
В **четвертой** главе приводятся результаты исследования конкурентного переноса ионов сильных электролитов в процессе электродиализного разделения и концентрирования с использованием различных катионообменных мембран: гетерогенных, гомогенных и модифицированных ПАНИ.

На рис. 7 представлены значения коэффициента специфической селективной проницаемости мембранной пары, полученные при *электродиализном разделении* растворов тернарных электролитов.

При использовании коммерческих катионообменных мембран значения коэффициента специфической селективной проницаемости увеличиваются с ростом напряжения, а затем выходят на плато (рис. 7 а, в, д). Это свидетельствует о наступлении предельного состояния, когда процесс разделения ионов не зависит от величины приложенного напряжения и природы мембраны, а определяется диффузией электролита в примембранном слое раствора<sup>5</sup>. Теоретическое значение  $P(K_1/K_2)_{lim}$  мембраны при достижении предельного состояния определяется коэффициентами диффузии ( $D_1$  и  $D_2$ ) конкурирующих катионов в растворе, их зарядом ( $z_1$  и  $z_2$ ) и зарядом коиона ( $z_3$ ):

$$P(K_1 / K_2)_{lim} = \frac{(z_1 - z_3)D_1}{(z_2 - z_3)D_2}. \quad (4)$$

<sup>5</sup> Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М: Наука, 1996. 392 с.



**Рис. 7.** Зависимость коэффициента специфической селективной проницаемости от напряжения на парной камере электродиализного аппарата при электродиализном обессоливании растворов:  $NaCl+CaCl_2$  (а, б),  $HCl+CaCl_2$  (в, г),  $H_2SO_4+NiSO_4$  (д, е), с использованием исходных (а, в, д) и модифицированных (б, г, е) мембран

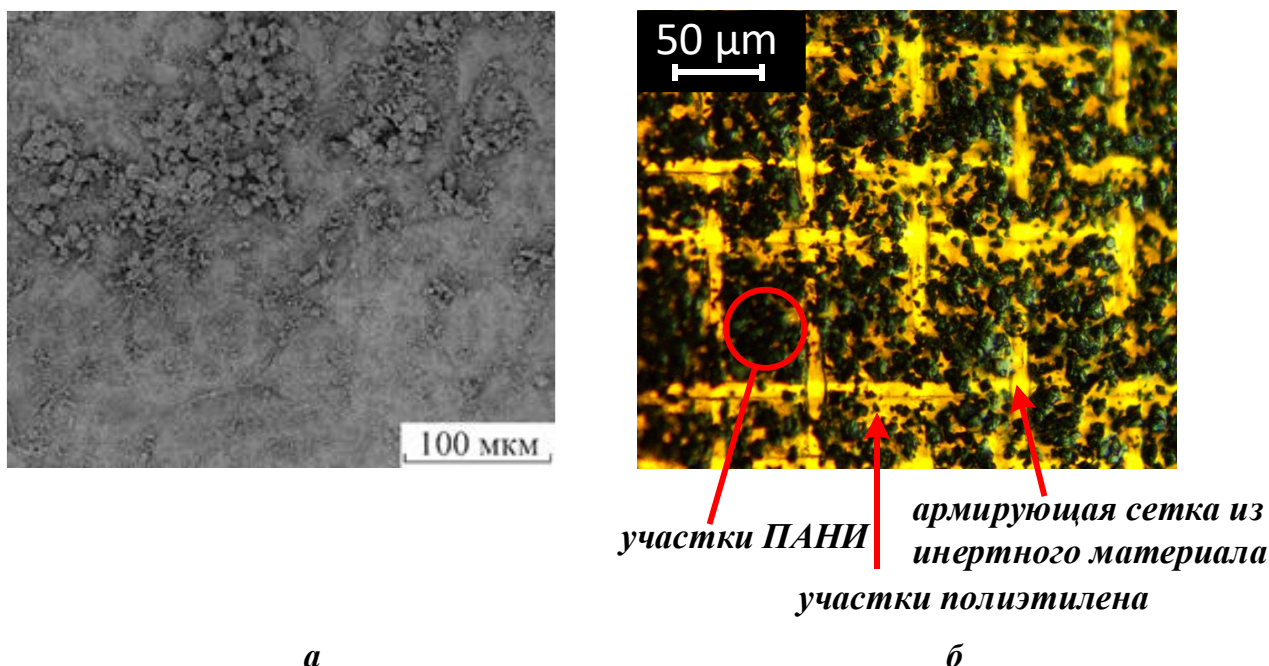
При разделении ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  значение коэффициента специфической селективной проницаемости стремится к теоретическому (рис. 7 а), при разделении кислот и их солей значение  $P^*(K_1/K_2)$  ниже расчетного (рис. 7 в, д). Это объясняется тем, что часть катионов водорода, перенесенных в камеру концентрирования, продолжая движение в сторону отрицательно заряженного электрода, способна переноситься через анионообменные мембраны, попадая вновь в камеру обессоливания. При этом эффективное число переноса катионов водорода через катионообменную мембрану будет ниже фактического и соответственно экспериментальное значение  $P^*(\text{H}^+/K_2)_{lim}$  меньше расчетного.

При использовании коммерческих катионообменных мембран не удастся с высокой эффективностью разделить смешанные растворы электролитов: значение  $P^*(K_1/K_2)$  близко к единице во всем диапазоне исследованных напряжений (рис. 7 а, в, д). Модифицирование поверхности катионообменных мембран ПАНИ позволяет снизить перенос двухзарядных катионов и увеличить эффективность разделения (рис. 7 б, г, е). При этом эффект увеличения селективности наиболее ярко выражен для гомогенных модифицированных мембран.

Причина разной степени влияния модификатора на свойства ионообменных мембран заключается в различии их микроструктур. ПАНИ может образовываться только на участках катионообменного материала. Матрица гомогенной мембраны МФ-4СК представляет собой сплошную среду ионообменного материала. Поэтому в процессе модифицирования ПАНИ образуется на всей поверхности гомогенной мембраны. На СЭМ изображении хорошо видно, что вся модифицированная поверхность мембраны покрыта глобулами размерами 4-6 мкм и нитевидными образованиями ПАНИ толщиной 0,7-2 мкм (рис. 8 а). В процессе электролиза двухзарядные катионы будут отталкиваться от положительно заряженного слоя ПАНИ, в то время как однозарядные катионы будут проходить через него. В случае если в качестве однозарядного катиона выступает катион водорода, существует еще один механизм переноса. Известно, что на биполярных контактах между положительно заряженными азотсодержащими центрами ПАНИ и сульфогруппами мембраны происходит каталитическая диссоциация воды. Она наблюдается при низких падениях напряжения на мембране (до 0,05 В), еще до наступления предельного состояния на внешней границе мембрана/раствор<sup>6</sup>. Это связано с обеднением внутренней границы между более плотным слоем ПАНИ и материалом базовой мембраны. Образующиеся при этом катионы водорода переносятся в КК. Анионы гидроксила переносятся по направлению к аноду и рекомбинируют с катионами водорода в диффузионном слое. Поскольку скорость реакции диссоциации воды на границах биполярных контактов очень высокая, можно предположить, что вклад этого механизма в общий перенос протонов через мембрану будет значительным. При наступлении сверхпредельного состояния на внешней границе мембрана/раствор происходит еще большее увеличение интенсивности диссоциации молекул воды и появление катионов водорода. Наличие дополнительного потока водорода приводит к тому, что экспериментальное значение  $P^*(\text{H}^+/K_2)_{lim}$  значительно больше расчетного (рис. 7 г, е).

---

<sup>6</sup> Andreeva, M.; Loza, N.; Kutenko, N.; Kononenko, N. // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. P. 101.



**Рис. 8.** СЭМ изображение мембраны МФ-4СК/ПАНИ (а) и микрофотография мембраны МК-40/ПАНИ (б)<sup>7</sup>

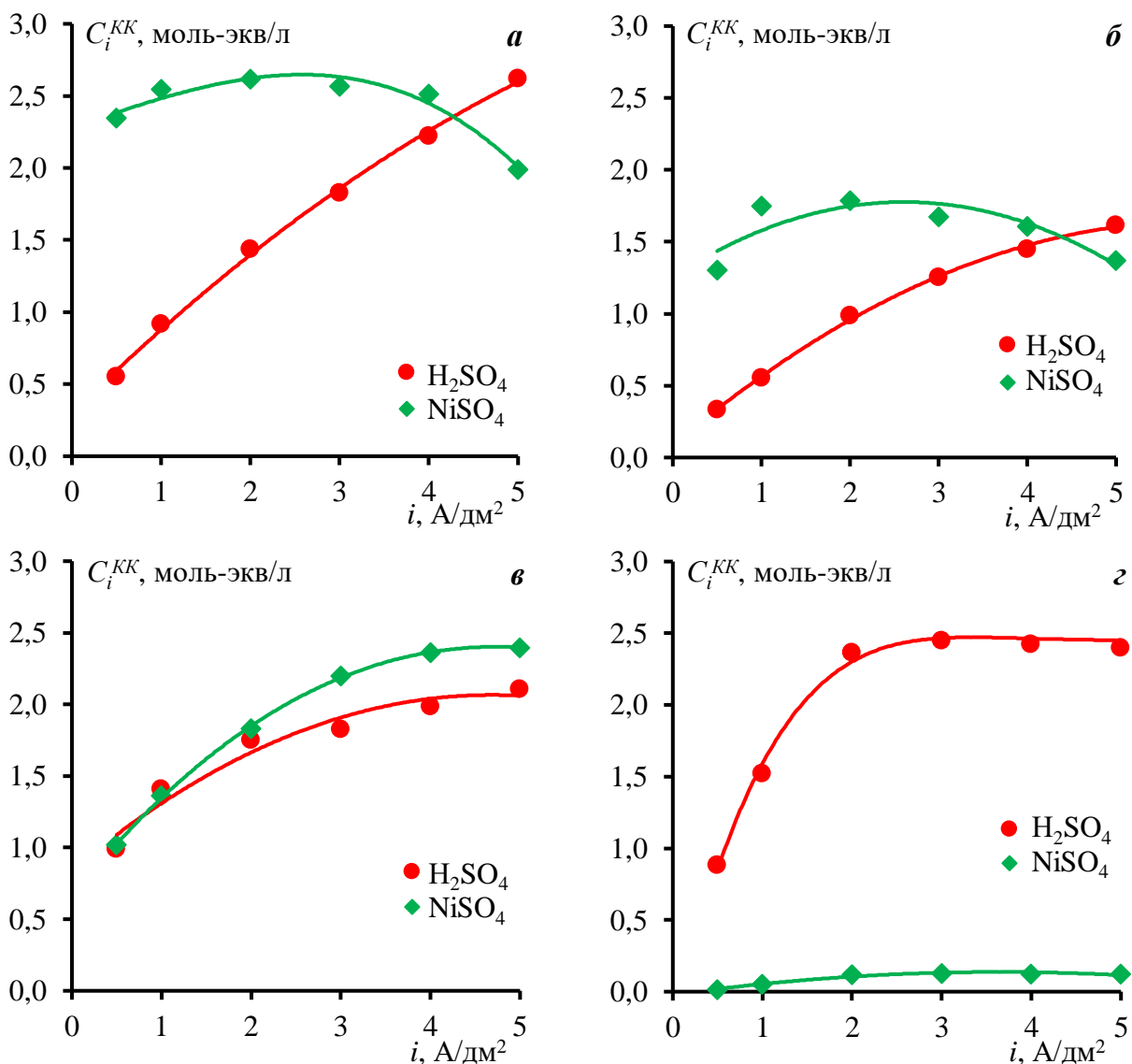
Гетерогенная ионообменная мембрана представляет собой материал, состоящий из ионообменной смолы, инертного связующего и армирующей ткани. Между частицами смолы, нитями ткани и инертным связующим имеются достаточно крупные поры  $>1000$  нм, сеть которых формирует каналы с неселективным переносом в мембране. Перенос ионов осуществляется не только через участки ионообменной смолы, но и в растворе, заполняющем поры. ПАНИ образуется на участках катионообменного материала, в то время как пространство крупных пор мембраны, а также участки полиэтилена и армирующей сетки остаются не закрытыми слоем модификатора (рис. 8 б). Таким образом, макропоры, имеющиеся в исходной мембране, сохраняются и на модифицированном образце. Транспорт ионов через макропоры будет идти аналогично исходной мембране и разделение одно- и двухзарядных ионов будет проходить только в селективных каналах непосредственно в катионообменной смоле. Наличие в структуре гетерогенной мембраны каналов с неселективным переносом, а также отсутствие сплошного слоя ПАНИ на поверхности мембраны объясняет тот факт, что значения  $P^*(K_1/K_2)$  для мембраны МК-40/ПАНИ значительно меньше соответствующих значений при использовании мембраны МФ-4СК/ПАНИ (рис 7 б, г, е).

#### **Селективное концентрирование.**

На рис. 9 представлена зависимость содержания серной кислоты и сульфата никеля в концентрате, полученная в ходе предельного электродиализного концентрирования с использованием различных мембран, от плотности приложенного тока. При использовании в электродиализаторе-концентрате немодифицированных мембран в основном в КК переносится сульфат никеля, рис. 9 а, б.

<sup>7</sup> Kononenko, N.A. et al. // Membr. Membr. Technol. 2019. V. 1. P. 229.

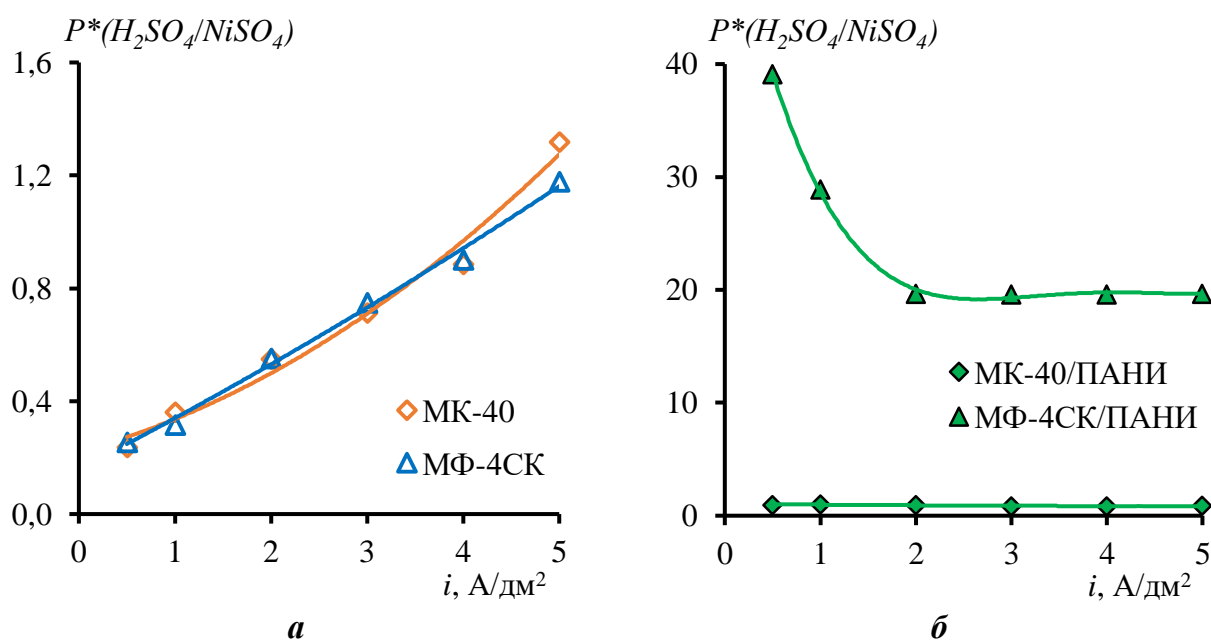




**Рис. 9.** Содержание сульфата никеля и серной кислоты в концентрате, получаемом с использованием мембран МК-40 (а), МФ-4СК (б), МК-40/ПАНИ (в) и МФ-4СК/ПАНИ (г)

Применение при электродиализном концентрировании гомогенных мембран, поверхностно модифицированных слоем ПАНИ, позволяет увеличить содержание кислоты в получаемом концентрате в среднем в 2 раза (рис. 9 г). При этом содержание сульфата никеля в КК снижается с 1,6 до 0,12 моль-экв/л. Для гетерогенных мембран МК-40/ПАНИ эффект увеличения концентрации кислоты и уменьшения концентрации сульфата никеля по сравнению с исходной мембраной наблюдается только при низких плотностях тока.

Использование коммерческих мембран МК-40 и МФ-4СК позволяет получить в КК преимущественно раствор сульфата никеля при низких плотностях тока (до 3 А/дм<sup>2</sup>). Однако с ростом плотности тока коэффициент специфической селективной проницаемости возрастает и при  $i=4$  А/дм<sup>2</sup> происходит изменение соотношения компонентов в растворе КК (рис. 9 а, в и рис. 10).



**Рис. 10.** Зависимость коэффициента специфической селективной проницаемости при проведении процесса предельного электродиализного концентрирования с применением исходных (а) и модифицированных (б) мембран от плотности приложенного тока

Модифицирование катионообменных мембран положительно заряженным слоем ПАНИ позволяет увеличить коэффициент специфической селективной проницаемости (рис. 10). Максимальное разделение компонентов смеси достигается при использовании в составе электродиализатора гомогенной мембраны МФ-4СК/ПАНИ, коэффициент специфической селективной проницаемости составляет 39-19 в зависимости от плотности тока. При этом происходит уменьшение плотности потока воды в КК из-за снижения осмотического и электроосмотического переноса воды по сравнению с исходной мембраной.

При применении мембраны МК-40/ПАНИ значение  $P^*(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NiSO}_4)$  находится в диапазоне 1,03-0,83, а суммарная концентрация веществ в КК составляет 2,0-4,5 моль-экв/л. Таким образом, использование гетерогенных модифицированных мембран позволяет сконцентрировать исходный раствор в соотношении  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{\text{КК}} / C_{\text{NiSO}_4}^{\text{КК}} \approx 1$  во всем диапазоне плотностей тока.

Для процесса электродиализного концентрирования были рассчитаны энергозатраты по переносу 1 моль-экв вещества (табл. 2).

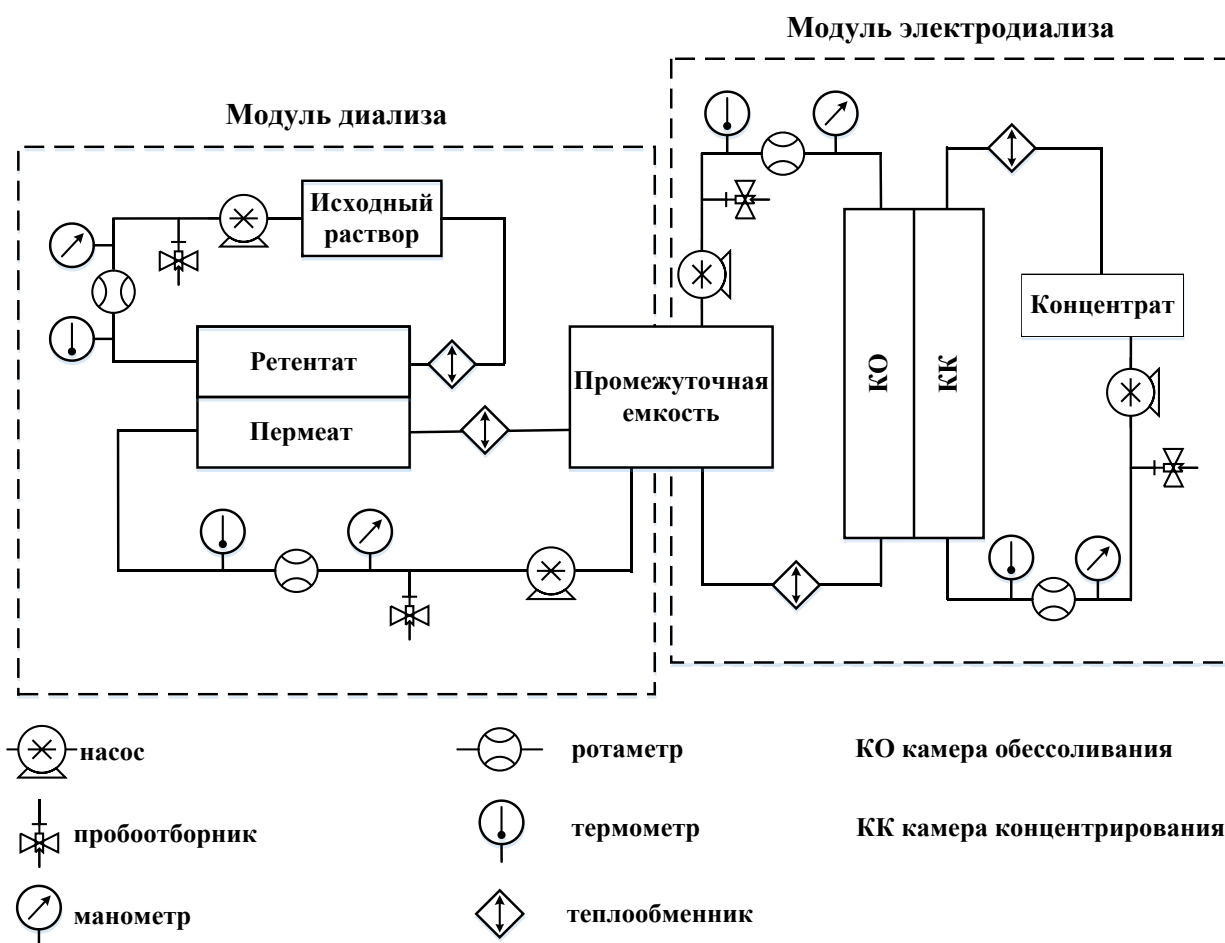
**Табл. 2.** Значения энергозатрат ( $W$ ) в процессе электродиализного концентрирования для исходных и модифицированных мембран

Мембрана	$i, \text{A/dm}^2$	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
МК-40	$W, \text{Вт}\cdot\text{ч/моль-экв}$	34	46	70	97	125	344
МК-40/ПАНИ		59	80	127	161	179	227
МФ-4СК		39	41	67	99	154	246
МФ-4СК/ПАНИ		124	125	180	507	662	799

Наиболее эффективным режимом селективного концентрирования является  $2 \text{ А/дм}^2$  с использованием мембран МФ-4СК/ПАНИ, при котором энергозатраты равны  $180 \text{ Вт}\cdot\text{ч/моль-экв}$ . При этом получается раствор следующего состава:  $120 \text{ г/л}$  ( $1,22 \text{ М}$ )  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , с концентрацией  $\text{NiSO}_4$  не более  $10 \text{ г/л}$  ( $0,06 \text{ М}$ ). Дальнейшее увеличение плотности тока приводит к увеличению энергозатрат, при этом значение  $P^*(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NiSO}_4)$  и содержание в КК серной кислоты практически не изменяется.

Опыты по электродиализному разделению смешанного раствора с высокой концентрацией солей металлов ( $C(\text{NiSO}_4) > 0,29 \text{ М}$ ) показали, что слой ПАНИ на поверхности катионообменной гетерогенной электродиализной мембраны не способен обеспечить специфическую селективность. Решение задачи разделения смешанных растворов с высокой концентрацией компонентов необходимо осуществлять с применением других методов, наиболее перспективным из которых является метод диффузионного диализа (ДД) с анионообменной мембраной.

В пятой главе представлены результаты разделения смешанных растворов кислот и солей тяжелых металлов методом ДД с анионообменными мембранами. Показано, что его применение позволяет эффективно разделять кислоты и соли. При этом образуется большое количество разбавленной кислоты, для концентрирования которой был использован метод электродиализа. Данная технология была применена для переработки отработанных растворов ванн травления и омеднения ООО «АЭМЗ». Схема установки представлена на рис. 11.



**Рис. 11.** Схема двухступенчатой установки, для рекуперации кислот из отработанных технологических растворов, включающей блок диализа и электродиализного концентрирования

Применение ДД совместно с электродиализным концентрированием позволяет разделять кислоту и соли тяжелых металлов с получением раствора регенерированной кислоты, который может быть использован повторно в технологическом процессе, что подтверждается актом проведения испытаний. Извлечение серной и соляной кислот в результате очистки отходов с помощью данной мембранной технологии составляет 78 % и 88 % соответственно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы было выполнено исследование электрохимических свойств и специфической селективности ионообменных мембран в тернарных растворах сильных, а также смешанных растворах сильных и слабых электролитов. На основании выполненной работы сделаны следующие выводы:

1. Установлен механизм переноса борной кислоты через ионообменные мембраны при различных значениях рН. Показано, что в слабощелочных растворах перенос  $\text{H}_3\text{BO}_3$  через анионообменную мембрану осуществляется по двум параллельным механизмам. Первый связан с последовательным электродиффузионным переносом через диффузионный слой и мембрану анионов  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ , которые присутствуют в растворе. Второй механизм включает в себя химическую реакцию диссоциации борной кислоты с образованием аниона тетрагидроксидбората и его последующий перенос по электродиффузионному механизму. В растворах с нейтральным значением рН перенос борной кислоты через катионо- и анионообменную мембраны в допредельном токовом режиме отсутствует. Однако при достижении плотности предельного тока на анионообменной мембране, начинается интенсивная диссоциация воды, перенос ионов гидроксила вглубь анионообменной мембраны. При этом сорбированная мембраной борная кислота образует анионы  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ , которые начинают интенсивно переноситься через анионообменную мембрану.

2. На основании результатов исследований механизмов переноса борной кислоты и нитрата натрия предложен и реализован процесс электродиализного разделения в допредельном токовом режиме, в результате которого достигается извлечение 90 % нитрата натрия при минимальных потерях борной кислоты, не превышающих 4 %.

3. 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. При этом эффект наиболее выражен в случае использования гомогенных модифицированных мембран, что связано с особенностями их структуры. При конкурентном переносе катионов водорода и двухзарядных ионов через гомогенные мембраны, модифицированные полианилином селективность к переносу катионов водорода обеспечивается также за счет особого механизма их переноса, связанного с образованием ионов  $\text{H}^+$  непосредственно в фазе мембраны на границе биполярных контактов между сульфогруппами и азотсодержащими центрами полианилина.

4. 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, что позволяет селективно извлекать из смеси серную кислоту с одновременным ее концентрированием. Показано, что наиболее эффективным режимом селективного электродиализного концентрирования является гальваностатический режим при плотности тока  $2 \text{ А/дм}^2$ , что обеспечивает концентрирование серной кислоты от 0,05 до 1,25 М, содержание сульфата никеля в концентрате при этом не превышает 0,06 М.

5. Применение двухступенчатой технологии, включающей диффузионный диализ, на стадии которого происходит селективное разделение кислоты и солей тяжелых металлов и электродиализное концентрирование кислоты, позволяет извлечь 78 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 88 %  $\text{HCl}$  из отработанного технологического раствора ванн омеднения и травления. При этом концентрация полученных кислот (1,7 М  $\text{HCl}$  и 1,25 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и содержание в них ионов тяжелых металлов позволяют использовать их повторно в технологическом процессе.

#### **Список публикаций по теме диссертационной работы:**

##### **Статьи**

1. Falina I., Loza N., Loza S., Titskaya E., Romanyuk N. Permselectivity of cation exchange membranes modified by polyaniline // Membranes. 2021. V. 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. V. 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. V. 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. 23-27 May 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. 16-21 June 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. 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, 20-25 September 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. 26-30 сентября 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, 22-27 May 2023. P. 243–245.

*Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д-р. хим. наук Заболоцкому В.И. за возможность подготовить данную работу под его руководством. Своему первому научному руководителю и соавтору публикаций канд. хим. наук Лозе С.А., канд. хим. наук Лозе Н.В. и д-р. хим. наук Фалиной И.В. за оказанную помощь и постоянное внимание к данной работе. А также всем сотрудникам и студентам «Лаборатории проектирования и оптимизации электромембранных процессов» кафедры физической химии КубГУ за поддержку и создание творческой атмосферы.*