

## ОТЗЫВ

официального оппонента, кандидата химических наук, научного сотрудника лаборатории полимерных мембран ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
Грушевенко Евгении Александровны  
на диссертационную работу Рыбалкиной Олеси Алексеевны  
на тему «Физико-химические аспекты электродиализного извлечения и концентрирования фосфатов из сточных вод», представленную на соискание  
ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.5.15 – Экология (химические науки)

Важными вызовами, стоящими перед современной наукой и технологией, является ресурсосбережение и рациональное природопользование. В том числе актуальна задача создания циркуляционной экономики нутриентов, в частности фосфатов, которые занимают важную роль в обменных процессах биологических объектов. Вместе с тем, нарастающий сброс фосфатов в гидросферу и литосферу приводит к быстрой деградации окружающей среды, в том числе – эвтрофикации водоемов и чрезмерно быстрому размножению сине-зеленых водорослей. Разработка фундаментальных основ экологически целесообразного электродиализного (ЭД) метода извлечения фосфатов из сточных вод может стать ценным дополнением для создания циркуляционной экономики нутриентов, и это предопределяет **актуальность** диссертационной работы Рыбалкиной О.А.

Диссертационная работа Рыбалкиной О.А. посвящена решению важной экологической проблеме, а именно извлечению фосфатов из сточных вод, и направлена на изучение физико-химических аспектов электродиализного извлечения и концентрирования соединений пятивалентного фосфора из разбавленных сточных вод с использованием анионообменных мембран.

В рамках решения поставленной в работе Рыбалкиной О.А. проблемы предложенный новый электродиализный подход выгодно отличается от известных методов извлечения пятивалентного фосфора (например, химического осаждения струвита) отсутствием вторичных выбросов в окружающую среду благодаря практически полному отказу от применения химических реагентов. Кроме того, электродиализ позволяет селективно извлекать фосфаты из относительно разбавленных стоков, что в значительной мере расширяет возможности обезвреживания различных классов

промышленных и коммунальных сточных вод.

Представленное в работе понимание механизмов переноса фосфатов в системах с ионообменными материалами определяет **научную новизну** и значимость диссертации Рыбалкиной О.А. В частности, обнаружено явление депротонирования аниона ортофосфорной кислоты (дигидрофосфата) при вхождении аниообменную мембрану при электродиализе разбавленных фосфат-содержащих растворов и установлено, что усиление генерации протонов при электродиализе фосфатсодержащих разбавленных водных растворов приводит к ослаблению электроконвекции по сравнению с растворами сильных электролитов.

**Практическая значимость** работы заключается в найденных оптимальных токовых режимах работы электродиализатора и полученном в результате повышении массопереноса целевого компонента ( $P^V$ ). Принципиальным нововведением в работе Рыбалкиной О.А. представляется использование режима пульсирующих электрических полей, который является более экономически выгодным, поскольку позволяет увеличить выход по току, снизить энергозатраты, в сравнении с режимом постоянного электрического поля. Такой результат стал возможен благодаря разработанному Рыбалкиной О.А. способу переноса анионов и молекул фосфорной кислоты в системах с ионообменными мембранами.

Научная новизна и практическая значимость диссертационной работы Рыбалкиной О.А. не вызывают сомнений и соответствуют актуальным мировым исследованиям. Описанный электродиализный подход при внедрении на производство способен привести к снижению уровня загрязнения окружающей среды фосфатами. Кроме того, извлечение фосфора из сточных вод откроет возможности для повторного использования, необходимого при производстве удобрений, лекарств, моющих средств и т.д.

Диссертационная работа представлена на 197 стр., включая 75 рисунков, 20 таблиц и список литературных источников из 271 наименования.

Во введении обоснована актуальность, новизна и практическая значимость работы; представлены основная цель и задачи исследования.

Первая глава содержит обзор научной литературы по теме исследования. Подробно проанализированы источники пентавалентного фосфора и степень его воздействия на биологические объекты и на окружающую среду. Показаны достоинства и недостатки традиционных и современных методов извлечения фосфатов из биогенных жидкостей (урина, навоз), коммунальных стоков, промышленных отходов, фильтратов полигонов твердых бытовых отходов и др. Описаны преимущества и недостатки использования

электродиализа, а также нерешенные проблемы этого метода, которые требуют решения.

Во второй главе описаны объекты исследования, а также изложены методики проведенных экспериментов (СЭМ, РФА, оптическая микроскопия, дифференциальный метод определения удельной электропроводности, измерение интегральных коэффициентов диффузионной проницаемости, вольтамперные характеристики, хронопотенциограммы, спектры электрохимического импеданса, массообменные характеристики ионообменных мембран и визуализации электроконвективных течений у их поверхности), а также способы обработки полученных экспериментальных данных. В том числе, это собственная разработка Рыбалкиной О.А. – методика одновременного определения чисел переноса различных форм фосфорной кислоты в мембранном пакете электродиализатора.

В третьей главе выявлены механизмы генерации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в системах с анионообменными мембранами при наличии в растворе анионов многоосновных кислот, участвующих в реакциях протонирования-депротонирования. Приводится сравнение таких механизмов в случае электродиализной переработки растворов сильных электролитов и растворов, содержащих анионы неорганических и органических многоосновных кислот. Установлено, что основным явлением, определяющим низкие выходы потоку является превращение однозарядных анионов таких кислот в двухзарядные при их попадании в анионообменную мембрану. Показано, что электроконвективные вихревые течения, которые способствуют увеличению массопереноса и снижению осадкообразования в случае обессоливания солей многоосновных кислот, в частности, фосфорной кислоты, развиваются не столь значительно, как в случае сильных электролитов. Эти фундаментальные знания положены в основу предложенной стратегии снижения энергозатрат и увеличения выходов по току при электродиализном извлечении фосфатов из жидких сред.

В четвертой главе предложены способы повышения выходов по току и снижения энергозатрат при использовании режима пульсирующих электрических полей и модифицирования мембран. Впервые исследовано влияние параметров пульсирующего электрического поля на значения средних за период плотностей тока при электродиализном обессоливании растворов дигидрофосфата натрия. Обнаружено, что применение пульсирующих электрических полей способно ослабить процесс превращения однозарядных анионов фосфорной, винной и лимонной кислот в многозарядные анионы при их вхождении в мембрану. Даны примеры использования электродиализа при извлечении фосфатов из многокомпонентных жидких сред.

Пятая глава посвящена применимости для решения поставленной задачи разных

анионообменных мембран (гомогенных и гетерогенных). Показано, что при относительно небольших временах эксплуатации электродиализаторов гомогенные анионообменные мембраны (AMX, AMX-Sb, AX, CJMA-3, Fuji Type X) обеспечивают повышенные высокие выходы по току по целевому компоненту по сравнению с гетерогенными мембранами (МА-41, МА-41П). Однако, отмечается, что мембрана МА-41-П демонстрирует наименьший прирост своих линейных размеров и наименьшие изменения геометрии поверхности по сравнению с другими АОМ, в следствие чего автор отмечает данную мембрану как предпочтительную для ЭД обработки фосфат-содержащих растворов.

Диссертационная работа прошла необходимую **апробацию**. По теме диссертационной работы опубликовано 8 статей и представлено 10 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Автореферат диссертации и опубликованные работы полностью отражают основное содержание работы.

**При прочтении диссертации возникает ряд вопросов и замечаний:**

1. В п.1 Основных положений, представляемых к защите, автор заявляет «оценку эффективности методов извлечения фосфатов», однако в тексте диссертационной работы не конкретизирует данные требования к процессу электродиализа. Какие целевые показатели должны достигаться, чтобы электродиализ был «эффективным»?
2. В актуальности и литературном обзоре уделено большое внимание природе фосфор-содержащих стоков, в частности уделяется внимание основным загрязняющим компонентам (микроорганизмы, ПАВы, жиры, фенолы и тд). Однако, при изучении стабильности работы ионообменных мембран в процессе электродиализа уделено внимание только минеральному осадкообразованию и не обсуждено загрязнение (или его отсутствие) ионообменных мембран компонентами фосфор-содержащих стоков не ионной природы.
3. В тексте диссертации встречаются опечатки и иностранные выражения, например:  
Стр. 52. «условий» вместо «условия»  
Стр.96. Табл.13 «Эквивалентные анионов» вместо «Эквивалентные доли анионов»  
Стр.146. Рис. 62. Подписи и рисунок на английском остались все, включая обозначение осей.  
Стр.161. Табл. 20, Рис. 69. На осях ординат указан ilimtheor вместо «ilimLev»

Замечания к работе не имеют принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Представленная Рыбалкиной О.А.

работа является актуальной по теме, законченной по характеру исследований в рамках поставленных задач и выполненной на высоком научном уровне. Экспериментальный материал представляется достоверным и оригинальным. Подходы к решению поставленных в диссертации задач хорошо продуманы. Интерпретация результатов сделана на современном научном уровне. Неправомерных заимствований в работе нет.

### Заключение

По своей научной новизне и практической значимости, объему полученных результатов диссертационная работа Рыбалкиной Олеси Алексеевны на тему «Физико-химические аспекты электродиализного извлечения и концентрирования фосфатов из сточных вод» удовлетворяет всем требованиям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, применительно к кандидатским диссертациям, и соответствует паспорту специальности 1.5.15 – Экология (химические науки), а ее автор, Рыбалкина Олеся Алексеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.15 – Экология (химические науки).

Грушевенко Евгения Александровна

Кандидат хим. наук

научный сотрудник лаборатории полимерных мембран

ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,

Почтовый адрес: 119991 г.Москва, ГСП-1,

Ленинский проспект, 29

Тел: +7(495) 647-59-27 доб. 202

Эл. почта: evgrushevenko@ips.ac.ru

Е.А. Грушевенко

11.11.2022

Подпись Грушевенко Евгении Александровны заверяю



Ученый секретарь ИИХС РАН  
д.х.н., доц. Ю.В. Костина