

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Рыбалкиной Олеси Алексеевны «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).

**Актуальность темы диссертационной работы.** Экологические проблемы, обусловленные ростом численности населения Земли, не теряют своей актуальности на протяжении многих лет. Одной из таких проблем является ситуация, которая складывается вокруг нутриентов, в том числе пентавалентного фосфора, представленного фосфатами.

Эта проблема уникальна и интересна двойственностью своей природы. С одной стороны, непрерывное потребление фосфатов приводит к обеднению естественных источников, в которых эти вещества содержатся. С другой, постоянная переработка и использование человеком, например, пищевых добавок, удобрений, фармацевтических средств и т.д. увеличивает число фосфорсодержащих отходов в окружающей среде. Это негативно сказывается на состоянии литосферы, атмосферы и гидросферы. В частности, приводит к эвтрофикации водоемов, кислородному голоданию морских организмов, провоцирует помутнение воды.

Наиболее эффективным способом решения возникшей проблемы стала бы разработка метода, позволяющего как извлекать фосфаты из сточных вод, так и возвращать их в производство в очищенном виде, тем самым уменьшая необходимость добычи новых фосфорсодержащих продуктов из природных источников. Мембранные технологии, в том числе электродиализ с применением ионообменных мембран, способны лечь в основу такого метода, поскольку обладают необходимой избирательностью по отношению к определенным ионам и позволяют производить растворы веществ необходимой для производства концентрации. Однако современные электродиализные методы малоэффективны при применении их для извлечения фосфора из фосфорсодержащих растворов, так как обладают высокой селективностью только по отношению к растворам сильных электролитов. Для переработки растворов слабых электролитов, в том числе фосфатов, требуются гораздо большие энергозатраты при сравнительно низкой производительности метода.

Получение научным сообществом более точных знаний о механизмах переноса фосфатов в мембранных системах позволило бы улучшить экономические показатели электродиализного извлечения фосфатов из сточных вод и их концентрирования для дальнейшего производственного использования. Уменьшение энергозатрат и увеличение времени эксплуатации мембран могло бы в значительной мере повысить экологическую привлекательность электродиализа. Диссертационная работа Рыбалкиной О.А. направлена на решение именно этих проблем. Актуальность работы подтверждается



поддержкой этой тематики Российским Научным Фондом и Российским Фондом Фундаментальных исследований в рамках трех проектов.

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

В первой главе подробно описаны экологические проблемы естественного кругооборота фосфатов, возникающие вследствие антропогенных и техногенных факторов; доказана целесообразность использования электродиализа для извлечения фосфатов из сточных вод; раскрыты достоинства и недостатки указанного метода, обоснованы причины, определяющие недостаточную распространенность электродиализа при работе с растворами, которые содержат соли многоосновных кислот. Критический анализ уже достигнутых результатов позволил сформулировать цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведены данные, демонстрирующие различия между фосфатами и сильными электролитами, проанализированы теоретические и представляющие практический интерес результаты изучения свойств анионообменных мембран, выбранных для исследований. Также в этой главе описаны экспериментальные методики, используемые соискателем. В том числе, это собственная разработка Рыбалкиной О.А. – методика одновременного определения чисел переноса различных форм фосфорной кислоты в мембранном пакете электродиализатора.

Третья глава диссертации посвящена подробному изучению механизма переноса ионов в ионообменных мембранах, характерного только для многоосновных кислот. Указаны факторы, влияющие на полноту реализации, исследованы способы его взаимодействия с другими механизмами переноса, влияющими на эффективность электродиализного извлечения фосфатов из сточных вод. Кроме того, в этой главе проанализированы причины низких выходов по току, присущих электромембранным процессам при переработке жидкостей, содержащих анионы многоосновных слабых кислот, а также указаны способы, позволяющие усовершенствовать электромембранные методы.

В четвертой главе раскрывается суть одного из способов такого усовершенствования, а именно – применения при электродиализе пульсирующих электрических полей. На примере практических исследований доказана эффективность использования пульсирующих электрических полей для снижения генерации протонов, стимулирования электроконвекции и подавления осадкообразования. Определены оптимальные параметры используемого токового режима, а также проанализированы показатели эффективности используемого метода в сравнении с классическим электродиализом в непрерывном постоянном электрическом поле. В результате получена значительная экономия электроэнергии при электродиализной переработке фосфатсодержащих растворов, что является значимым аргументом при внедрении электродиализных методов на производство.

Пятая глава затрагивает важный экономический аспект применения мембранных технологий, а именно – длительность эффективной эксплуатации



мембранного пакета электродиализаторов и способы её увеличения. Применительно к электродиализу фосфатсодержащих растворов из 8 анионообменных мембран японского, китайского и российского производства выбраны образцы, позволяющие достичь высоких выходов по току, или те, которые в наименьшей мере деградируют в процессе эксплуатации. По совокупности всех свойств отобрана наиболее удобная в эксплуатации и обладающая наиболее стабильными свойствами гетерогенная анионообменная мембрана российского производства.

**Научная новизна диссертационной работы.** В ходе работы Рыбалкиной О. А. были использованы как уже хорошо изученные методы исследования мембран, в том числе, вольтамперометрия, хронопотенциометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия, так и оригинальные методики: определение парциальных токов и чисел переноса одно-, двух- и трехзарядных анионов фосфорной кислоты в анионообменной мембране и граничащем с ней обессоливаемом растворе и методика цветовой индикации рН внутреннего раствора мембран. Проведя ряд испытаний с использованием комплекса вышеуказанных методов, соискатель обнаружила ранее неизвестное явление. Ею доказано, что при попадании в анионообменную мембрану анионов многоосновных кислот (на примере ортофосфорной кислоты) они способны переходить из одной зарядовой формы в другую. Это происходит благодаря участию анионов многоосновных кислот (фосфатов в том числе) в реакциях протолиза. Причем продукты этих реакций, протоны, исключаются из мембраны благодаря эффекту Доннана. Таким образом, на границе анионообменная мембрана/обедненный раствор при любых плотностях токов происходит генерация протонов, а также возникает перенос многозарядных анионов через анионообменную мембрану даже при их отсутствии в перерабатываемом растворе. Постоянная генерация протонов приводит к подавлению электроконвенции, которая является одним из основных явлений, способствующих увеличению массопереноса в случае сильных электролитов.

**Научная значимость полученных результатов.** Установленные Рыбалкиной О. А. механизмы переноса анионов многоосновных кислот в мембранных системах обладают огромным практическим потенциалом, так как раскрывают ранее неизвестные причины низких выходов по токам и высоких энергозатрат, достигаемых при электродиализном извлечении слабых электролитов из сточных вод. Понимание этих процессов позволит разработать и реализовать более эффективную и экономически оптимизированную методику электродиализного извлечения фосфатов из сточных вод, применение которой предотвратит загрязнение окружающей среды фосфорсодержащими отходами, исключая вторичные вредные выбросы. Кроме того, становится возможным создание анионообменных мембран нового поколения, способных обеспечить более длительное функционирование электродиализаторов в условиях переработки многокомпонентных жидких сред.



**Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций.** Основой технического обеспечения проводимого исследования стал комплекс AutoLab100, который позволяет провести высокоточную цифровую запись данных и реализовать широкий спектр современных электрохимических методов исследований. Помимо него, при работе были использованы данные сканирующей электронной микроскопии, флуоресцентной оптической микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Соискатель также использовала результаты измерений диффузионной проницаемости и электропроводности ионообменных мембран. Для повышения достоверности и детализации исследования Рыбалкиной О. А. были применены современные верифицированные математические модели (микрогетерогенная модель, 1D, 2D конвективно-диффузионные модели электродиализа, 1D модель переноса амфолитов в системах с ионообменными мембранами и др.). Полученные таким образом результаты были дополнительно подвергнуты обработке с использованием статистических методов анализа и проверены на воспроизводимость. Достигнутые результаты не противоречат данным, приводимым в российских и международных литературных источниках. Исследования были представлены в высокорейтинговых научных журналах и широко обсуждались на международных и всероссийских конференциях. Всё вышперечисленное свидетельствует о высоком уровне обоснованности приведенных в диссертации выводов.

#### **Замечания по работе:**

1. В цели работы упоминаются только анионообменные мембраны. Вместе с тем, мембранный пакет электродиализатора содержит и катионообменные мембраны. Чем обусловлен акцент на анионообменные мембраны? Интересно было бы в экспериментах использовать еще гетерогенную анионообменную мембрану, например IONSEP MC-A (Astom Co.), для сравнения полученных результатов.

2. В разделе 1.2. отсутствуют пояснения причин загрязнения сельскохозяйственных земель кадмием и ураном при использовании природных фосфорсодержащих пород в качестве удобрений.

3. Рисунок 5 не совсем точно отражает роль прямого осмоса в концентрировании разбавленных фосфатсодержащих сточных вод перед осаждением струвита. В этом случае чистая вода в правой части ячейки, как правило, заменяется очень концентрированным раствором.

4. Раздел 3.2. Из литературных данных следует, что одним из основных факторов, влияющих на эффективность извлечения фосфатов из различных сточных вод, многие исследователи считают стерические затруднения, вызванные большими размерами сильно гидратированных анионов фосфорной кислоты. Вместе с тем, этот аспект в диссертационной работе практически не рассматривается.

5. Стр.159. Глава 5. Указано, что одной из причин ухудшения транспортных характеристик анионообменных мембран после их длительной эксплуатации в фосфатсодержащих растворах является взаимодействие



многозарядных анионов фосфорной кислоты одновременно с несколькими фиксированными группами анионообменных мембран. Однако в пользу этого заключения приводятся только литературные данные. Результаты собственных исследований соискателя отсутствуют.

6. Текст диссертационной работы не свободен от опечаток и ошибок в пунктуации: «или органических удобрений» повторяется 2 раза (Стр. 14); написано «Транспортные числа» вместо «Числа переноса» (Стр. 43. Таблица 8.); написано «RG6» вместо «R6G» (Стр. 66.); написано «ДС» вместо «ДПС» (Стр. 91.); на Рис. 51a аппроксимирующая кривая для  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  не соответствует экспериментальным точкам (Стр.123.); написано «дигидрофосфатов» вместо «гидроокисей» (Стр.153.) и др.

7. Начиная с 2021 года многие научные журналы, например, Journal of Membrane Science вместо страниц, на которых опубликована статья, указывают номер статьи. Поэтому для таких публикаций вместо сокращения «Р.» более правомерно применять сокращение «Art.»

Сделанные замечания не влияют на общее благоприятное впечатление о выполненном диссертационном исследовании.

#### **Рекомендации по использованию результатов диссертации.**

Полученные в ходе диссертации данные и разработки могут быть применены как для дальнейшего развития научных исследований, так и на производстве. Разработанная экспериментальная методика определения эффективных чисел переноса одно-, двух- и трехзарядных анионов фосфорной кислоты в мембранных пакетах электродиализаторов позволит определить наиболее эффективные ионообменные мембраны и токовые режимы, а также разработать оптимальные конструкции электродиализаторов, предназначенных для извлечения и концентрирования слабых электролитов. Кроме того, эта методика может быть применена при исследовании электродиализного извлечения хроматов из сточных вод гальванических производств. Оптимизированные параметры пульсирующих электрических полей могут быть использованы на производстве для электродиализного извлечения и концентрирования фосфатов из жидких фильтратов твердых бытовых отходов, и коммунальных сточных вод. Результаты исследования свойств различных анионообменных мембран в течение их длительной эксплуатации в электродиализных аппаратах представляют собой ценную информацию для формирования мембранных пакетов электродиализаторов из коммерческих мембран, а также для разработки новых, более совершенных мембран, используемых в методах предотвращения попадания фосфатов в окружающую среду.

#### **Заключение**

Исследование Рыбалкиной О.А. можно охарактеризовать как законченную научно-квалификационную работу, имеющую важное экологическое, практическое и научное значение. В ходе выполнения диссертации соискателем использовано большое количество взаимодополняющих современных экспериментальных методик, в том числе те, которые были разработаны автором специально для выбранного объекта

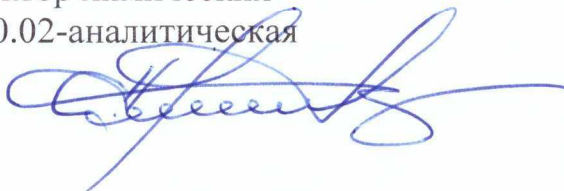


исследований. Теоретическая сторона исследования была обоснована, в том числе, с помощью математического моделирования, что свидетельствует о разностороннем подходе к выполнению запланированных работ и глубоких междисциплинарных познаниях соискателя.

Диссертационная работа выполнена на высоком профессиональном уровне, написана хорошим научным языком, аккуратно оформлена и сбалансирована. Основные положения, результаты и выводы отражены в автореферате и представлены в 18 печатных работах, в том числе, в 8-и статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК РФ. Материалы исследований доложены и обсуждены на профильных международных и всероссийских научных конференциях.

Диссертационная работа Рыбалкиной Олеси Алексеевны на тему «Физико-химические аспекты электродиализного извлечения и концентрирования фосфатов из сточных вод» по своему объему, актуальности, научной новизне, практической значимости и обоснованности сделанных выводов удовлетворяет всем требованиям п.п. 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) (в п.п. 1.3, 1.4, 1.5, 2.5, 3.4, 4.5), а ее автор, Рыбалкина Олеся Алексеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.15 - Экология (химические науки).

Нифталиев Сабухи Илич-оглы  
Заведующий кафедрой неорганической химии  
и химической технологии ФГБОУ ВО  
"Воронежский государственный университет  
инженерных технологий", доктор химических  
наук (по специальности 02.00.02-аналитическая  
химия), профессор



Нифталиев С.И.  
29.11.2022

Почтовый адрес:  
394036 Россия, г. Воронеж, проспект Революции, 19  
тел: + 7 473 255 38 87; e-mail: niftaliyev@gmail.com

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

Подпись: *Нифталиева С.И.*  
29.11.2022 ЗАВЕРЯЮ  
Начальник управления кадров *Жульетта Владимировна Коробкина*

