

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт общей и неорганической химии им.
Н.С. Курнакова Российской академии наук,
чл.-корр. РАН В.К. Иванов

«10» ноября 2022 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Рыбалкиной Олеси Алексеевны
«Физико-химические аспекты электродиализного извлечения и концентрирования
фосфатов из сточных вод», представленной на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 1.5.15 Экология (химические науки)

Актуальность темы диссертации. Непрерывное увеличение численности и быстрая урбанизация населения Земли приводят к все возрастающему потреблению нутриентов, включая пентавалентный фосфор в составе фосфатов. Природные источники, в которых эти ценные химические вещества находятся в сконцентрированном виде, непрерывно сокращаются. Вместе с тем, они в угрожающих количествах рассеиваются в гидросфере и литосфере в виде продуктов жизнедеятельности людей и животных, а также удобрений, пищевых добавок, фармацевтических средств, моющих и косметических средств, попадающих в отходы. Несмотря на невысокий, 3-й класс опасности, фосфаты создают все большую угрозу окружающей среде, провоцируя эвтрофикацию водоемов, следствием которой являются помутнение воды, гибель бентосных растений и вытеснение их сине-зелеными водорослями; снижение концентрации растворенного кислорода и кислородное голодание глубоководных рыб и моллюсков. Решением этой проблемы может стать создание экономики замкнутых циклов по нутриентам, которая предполагает извлечение в промышленных масштабах фосфатов из антропогенных и техногенных отходов и возвращение их в очищенном виде в производственный процесс. Чтобы повысить экологическую целесообразность рекуперации фосфатов необходимо активно внедрять природоподобные мембранные технологии, в частности, электродиализ. Этот метод позволяет селективно извлекать фосфаты из многокомпонентных разбавленных растворов и концентрировать их до коммерчески приемлемых концентраций. Недостатками современных электродиализных процессов, которые препятствуют их широкому внедрению в системы инженерной защиты окружающей среды, являются низкая производительность и более высокие

энергозатраты при переработке фосфатсодержащих сточных вод по сравнению с растворами сильных электролитов. Диссертационная работа Рыбалкиной О.А. направлена на изучение функционирования анионообменных мембран при электродиализной переработке фосфатсодержащих растворов. Актуальность этого исследования предопределяется отсутствием у научного сообщества целостной картины о механизмах переноса фосфатов в мембранных пакетах электродиализаторов и важностью этих знаний для совершенствования электродиализного извлечения и концентрирования фосфатов. Диссертация выполнена в рамках двух проектов РНФ и одного проекта РФФИ, что также подтверждает ее актуальность.

Общая оценка диссертационной работы. Диссертационная работа Рыбалкиной О.А., выполненная в ФГБОУ ВО «КубГУ», по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Диссертационная работа представлена на 197 стр., включая 75 рисунков, 20 таблиц и список литературных источников из 271 наименования.

В первой главе рассмотрены современные экологические проблемы, вызванные антропогенным и техногенным нарушением естественного кругооборота фосфатов в биосфере. Обоснована необходимость мультидисциплинарного подхода для решения этой проблемы и перспективность использования электродиализа на финишных стадиях извлечения фосфатов из сточных вод. Перечислены факторы, препятствующие широкому внедрению этой экологически целесообразной технологии и сформулированы цели и задачи исследования.

Во второй главе проанализированы свойства фосфатов, которые предопределяют их отличия от сильных электролитов; представлены литературные и собственные экспериментальные данные об анионообменных мембранах, которые выбраны для проведения исследований; описан комплекс примененных экспериментальных методик, в том числе, разработанная Рыбалкиной О.А. методика одновременного определения чисел переноса различных форм фосфорной кислоты в мембранном пакете электродиализатора.

Третья глава является центральной в представленной диссертационной работе. В ней обосновано существование характерного только для многоосновных кислот механизма переноса, обозначенного для краткости «диссоциация кислоты». Подробно проанализированы факторы, определяющие степень реализации этого механизма, его взаимодействия с уже известными механизмами «диссоциации воды с участием фиксированных групп мембран и электроконвекции». Определены причины низких выходов по току, достигаемых в уже реализованных электромембранных процессах извлечения фосфатов из сточных вод; выделены возможные направления

совершенствования электродиализа фосфатсодержащих растворов.

Четвертая глава посвящена частичной реализации этих направлений путем применения пульсирующих электрических полей. Выявлены оптимальные параметры такого токового режима для электродиализного извлечения и концентрирования фосфатов. Показана плодотворность их использования для снижения генерации протонов, стимулирования электроконвекции и подавления осадкообразования, которая обеспечивает значительную экономию электроэнергии по сравнению с традиционным электродиализом, реализуемым в непрерывном постоянном электрическом поле.

В пятой главе обсуждаются механизмы воздействия «диссоциации кислоты» на геометрические размеры и механическую прочность различных анионообменных мембран, а также на деструкцию материалов, из которых они изготовлены, во время длительной эксплуатации в электродиализаторах. Выявлены гетерогенные мембраны российского производства, применение которых может способствовать удлинению жизненного цикла мембранных пакетов, являющихся самой дорогостоящей составляющей электродиализаторов.

Научная новизна диссертационной работы. Соискателем разработан алгоритм осуществления экспериментальных исследований, включающий применение вольтамперометрии, хронопотенциометрии, электрохимической импедансной спектроскопии, а также оригинальной методики определения парциальных токов и чисел переноса одно-, двух- и трехзарядных анионов фосфорной кислоты в анионообменной мембране и граничащем с ней обессоливаемом растворе. С использованием комплекса этих методик, а также оригинальной методики цветовой индикации рН внутреннего раствора мембран Рыбалкиной О.А. обнаружено неизвестное ранее явление. Оно заключается в превращении анионов многоосновных кислот (в том числе ортофосфорной кислоты) из одной зарядовой формы в другую при их попадании в анионообменную мембрану вследствие доннановского исключения коионов, в том числе и протонов, являющихся продуктами реакций протонирования-депротонирования (диссоциации многоосновных кислот и молекул воды). Эти реакции приводят к генерации протонов на границе анионообменная мембрана/обедненный раствор при любых (даже незначительных) плотностях токов, являются причиной переноса через анионообменную мембрану многозарядных анионов даже при их отсутствии в перерабатываемом растворе, а также к подавлению электроконвекции, которая интенсифицирует массоперенос при электродиализе разбавленных растворов.

Научная значимость полученных результатов. Обоснованные в диссертационной работе Рыбалкиной О.А. механизмы переноса фосфатов и анионов других многоосновных кислот в системах с ионообменными мембранами являются

ключом для понимания причин низких выходов по токам и высоких энергозатрат, достигаемых при электродиализном извлечении этих веществ из сточных вод. Выявленные факторы, которые влияют на реализацию этих механизмов, могут стать действенным инструментом для совершенствования электродиализных процессов, предотвращающих попадание фосфатов в окружающую среду, а также для создания анионообменных мембран нового поколения, обеспечивающих более длительное функционирование электродиализаторов в условиях переработки многокомпонентных жидких сред.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций. В исследовании использован широкий спектр современных электрохимических методов, выполненных с использованием комплекса AutoLab100, который обеспечивает высокоточную цифровую запись данных. Полученные результаты дополняются данными сканирующей электронной микроскопии, флуоресцентной оптической микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, а также данными измерения диффузионной проницаемости и электропроводности ионообменных мембран. Достоверность и обоснованность научных положений и выводов не вызывает сомнений благодаря применению соискателем статистических методов обработки экспериментальных результатов; их воспроизводимости; привлечению современных верифицированных математических моделей (микрогетерогенная модель, 1D, 2D конвективно-диффузионные модели электродиализа, модель переноса амфолитов в системах с ионообменными мембранами и др.), хорошему согласию достигнутых результатов с изложенными в российских и международных литературных источниках, а также опубликованию в высокорейтинговых научных журналах (в том числе 4 статьи в изданиях Q1) и широкому обсуждению на 8 международных и всероссийских конференциях.

При прочтении автореферата и диссертации возникло несколько **вопросов и замечаний:**

1. В аналитическом обзоре и целях работы основное внимание уделено процессам, связанным с переработкой фосфатсодержащих растворов и исследованием переноса анионов ортофосфорной кислоты. Однако в качестве объектов исследования использовались также соли винной и лимонной кислот. Чем обоснован дополнительный выбор этих соединений в связи с проблемами, обозначенными в обзоре?

2. В Разделе 3.2. Соискатель делает вывод о преимуществах использования рН перерабатываемого фосфатсодержащего раствора 9.0 по сравнению с 4.6, потому что в этом случае двухзарядные анионы фосфорной кислоты при вхождении в мембрану не

участвуют в генерации протонов по механизму «диссоциации кислоты». Вместе с тем, такой раствор содержит до 3% однозарядных анионов. Почему бы не повысить рН до 10, чтобы все фосфаты оказались двухзарядными?

3. На стр.152. соискатель называет среди возможных осадков на поверхности анионообменной мембраны оксид кальция (CaO) и периклаз (MgO). Однако их существование на границе МА-41П/перерабатываемый раствор представляется маловероятным. Окислы должны прореагировать с водой с образованием гидроокисей магния и кальция. Подтверждено ли это какими-то исследованиями?

4. Текст диссертации не лишен погрешностей стилистического и понятийного характера; есть опечатки и неверно расставленные знаки препинания. Например, на стр. 24. «анодов» вместо «анода», «различные» вместо «различное», на стр. 39. «кристаллы. Хорошо» вместо «кристаллы, которые хорошо», на стр. 77. «капиллярами» вместо «капиллярами Лутгина» и др.

Указанные замечания имеют частный характер и не снижают общую положительную оценку диссертационной работы.

Рекомендации по использованию результатов диссертации. Разработанная экспериментальная методика определения эффективных чисел переноса одно-, двух- и трехзарядных анионов фосфорной кислоты в мембранных пакетах электродиализаторов может быть в дальнейшем использована для выявления наиболее эффективных ионообменных мембран, токовых режимов и конструкций электродиализаторов, предназначенных для извлечения и концентрирования фосфатов. Оптимизированные токовые режимы и применение пульсирующих электрических полей могут быть использованы для электродиализного извлечения и концентрирования фосфатов на финишных стадиях переработки жидких дигестатов, полученных после анаэробного сбраживания коммунальных сточных вод, жидких фильтратов твердых бытовых отходов, а также навоза свиней и крупного рогатого скота. Полученные знания могут быть включены в лекционные курсы по инженерной защите окружающей среды и современным мембранным методам в экологии в бакалавриате и магистратуре ФГБОУ ВО «Московский государственный университет», «Кубанский государственный университет», «Воронежский государственный университет», Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева по направлениям подготовки «Техносферная безопасность», «Химия», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», «Фундаментальная и прикладная химия», «Фундаментальная физико-химическая инженерия».

На основании проведенного обсуждения диссертационная работа Рыбалкиной О.А. может быть квалифицирована как завершённый научный труд, который вносит

заметный вклад в научное обоснование, разработку и совершенствование современных электромембранных методов, обеспечивающих минимизацию антропогенного и техногенного воздействия на окружающую среду путем предотвращения ее загрязнения фосфатами, являющимися компонентами коммунальных и промышленных сточных вод. Представленная научная квалификационная работа выполнена на высоком профессиональном уровне. Её отличают применение взаимодополняющих современных экспериментальных методик, в том числе тех, которые разработаны соискателем специально для выбранного объекта исследований, а также использование широкого спектра теоретических представлений, как в области определения взаимосвязи структура-свойства ионообменных мембран, так и в области воздействия химической природы электролитов на явления массопереноса в системах с ионообменными мембранами в условиях протекания электрического тока. Изложенный в диссертационной работе материал является полезным не только для развития экологически целесообразных электромембранных процессов, но и в сфере их практического применения, в частности, для выбора наиболее эффективных ионообменных мембран и оптимизации токовых режимов при электродиализном извлечении и концентрировании фосфатов из многокомпонентных жидких сред.

Диссертационная работа 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 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 пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335), 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 искомой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.15 – экология (химические науки).

Отзыв подготовлен кандидатом химических наук (специальность 02.00.04 – физическая химия), старшим научным сотрудником Института общей и неорганической

химии РАН им. Н.С. Курнакова Лысовой А.А. (19991, Москва, Ленинский просп., 31; тел.: (495) 775-65-85 (доб. 411), (977) 262-91-04; e-mail: lysova@igic.ras.ru), заведующим лабораторией ионики функциональных материалов Института общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова, академиком, доктором химических наук (специальность 02.00.01 – неорганическая химия) Ярославцевым Андреем Борисовичем (19991, Москва, Ленинский просп., 31; тел.: (495) 775-65-85 (доб. 364), (910) 481-22-20; e-mail: yaroslav@igic.ras.ru).

Отзыв обсужден и утвержден на заседании секции Ученого совета ИОНХ РАН по физической химии (протокол №6 от 10 ноября 2022 г.).

Ст.н.с. ИОНХ РАН, кандидат химических наук

А.А. Лысова

Зав. лабораторией ионики функциональных материалов ИОНХ РАН, академик, профессор

А.Б. Ярославцев

