

УТВЕРЖДАЮ:

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Ордена
Трудового Красного Знамени Института
нефтехимического синтеза им.
А.В. Топчиева Российской академии наук
доктор химических наук, член-
корреспондент РАН


Максимов А.Л.
« 02 » декабря 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Горобченко Андрея Дмитриевича
«Нестационарный перенос анионов ортофосфорной кислоты через
анионообменные мембраны при электродиализе», представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.4.6. Электрохимия.

Актуальность темы диссертационной работы

В настоящее время около 90% добытого фосфора прямо или косвенно используется для производства продуктов питания. Непрерывный рост населения Земли приводит к постоянному росту потребления невозобновляемых геологических запасов этого ценного элемента. В то же время, сбросы фосфорсодержащих муниципальных и животноводческих стоков, а также интенсивное применение фосфорных удобрений обуславливает ежегодное увеличение количества фосфора, попадающего в окружающую среду в виде отходов. Извлечение этого ценного компонента из сточных вод может решить не только проблему негативного воздействия фосфора на окружающую среду, но и позволит использовать вторичное сырье для производства фосфорсодержащей продукции. Решением этой комплексной задачи может стать использование электродиализа в составе комплексного подхода к переработке фосфорсодержащих стоков.

Работа Горобченко А.Д. направлена на теоретическое и экспериментальное изучение закономерностей переноса анионов ортофосфорной кислоты через анионообменные мембраны (АОМ) в процессе электродиализа. Актуальность исследования обусловлена перспективностью применения электромембранной

технологии в практике переработки фосфорсодержащих технологических растворов и сточных вод.

Научная новизна диссертационной работы

Учтена кинетика химических реакций переноса протона с участием анионов и молекул многоосновной кислоты и воды при моделировании нестационарного многокомпонентного массопереноса в электромембранных системах. Это впервые позволило количественно описать экспериментальные динамические суммарные и парциальные вольтамперные характеристики анионообменной мембраны в растворе дигидрофосфата калия.

Установлено, что причиной наличия участка с отрицательным дифференциальным сопротивлением на измеряемых динамических вольтамперных характеристиках анионообменных мембран являются реакции переноса протона между фосфат-анионами и водой, протекающие у межфазных границ «мембрана – раствор».

Продemonстрировано, что причиной осадкообразования на поверхности анионообменных мембран при электродиализе многокомпонентных фосфатсодержащих растворов может являться локальный рост величины pH у границы «АОМ – обогащенный раствор», вызванный реакцией рекомбинации переносимых фосфат-анионов с молекулами воды.

Значимость полученных результатов

Полученные в диссертационной работе результаты имеют важное прикладное и фундаментальное значение:

- время достижения стационарного состояния в электромембранной системе с фосфатсодержащими растворами на порядок больше, чем при электродиализе сильных электролитов. Причиной являются реакции переноса протона, приводящие к сильным изменениям ионного состава мембраны, а также медленная диффузия фосфат-анионов в мембране;

- увеличение эквивалентной доли двухзарядных фосфат-анионов в АОМ с ростом плотности тока приводит к уменьшению количества фосфора, переносимого через мембрану при том же количестве перенесенного электрического заряда. В результате снижается выход пятивалентного фосфора по току;

- осадкообразование на поверхности анионообменных мембран при электродиализе фосфатсодержащих растворов в присутствии катионов солей жесткости (например Ca^{2+}) может происходить при сравнительно низких плотностях тока, когда не наблюдается каталитическая диссоциация воды. Причиной являются реакции переноса протона от молекул воды к фосфат-анионам, приводящие к росту величины pH обогащенного раствора.

Представленные в диссертационной работе результаты позволяют в практике электродиализного извлечения фосфора рекомендовать фокусировку дальнейших исследований на развитии нестационарных режимов этого процесса.

Обоснованность и достоверность научных результатов базируется на использовании современных экспериментальных методов и теоретических подходов. Полученные результаты моделирования качественно и/или количественно согласуются с экспериментальными данными и не противоречат известным фундаментальным физико-химическим закономерностям. Результаты диссертационного исследования опубликованы в высокорейтинговых научных журналах (5 статей в изданиях Q1, индексированных в Scopus и WoS), а также апробированы на 8 международных и всероссийских профильных конференциях.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Горобченко А.Д. выполнена на кафедре физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»; по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Диссертация состоит из списка обозначений и сокращений, введения, 5 глав основного текста, заключения, списка литературы и 1 приложения; изложена на 139 страницах машинописного текста, содержит 31 рисунок, 7 таблиц и 214 литературных источников.

Во **введении** обсуждаются актуальность и степень разработанности темы исследования; поставлены цель и задачи работы; сформулированы положения, выносимые на защиту; описаны научная новизна и значимость работы, личный вклад соискателя, методология исследования и степень достоверности его результатов.

Первая глава представляет собой литературный обзор, включающий описание традиционных технологий переработки фосфорсодержащих сточных вод и возможностей электромембранных методов для обеспечения замкнутого цикла по фосфору. Особое внимание уделено применимости метода электродиализа и его модификаций для извлечения и концентрирования фосфора в составе анионов ортофосфорной кислоты. Подробно описаны современные представления о сложных механизмах поведения электромембранных систем в растворах, содержащих фосфаты или другие многоосновные кислоты. Рассмотрены известные подходы к теоретическому описанию переноса ионов через ионообменные мембраны, включая перенос, сопряженный с протеканием химических реакций. Автором выделен ряд пробелов в современном понимании закономерностей переноса анионов и молекул ортофосфорной кислоты через анионообменные мембраны.

Вторая глава содержит описание и обоснование выбора объектов и методов диссертационного исследования. Представлен обзор теоретической и методической части выбранных экспериментальных методов, включая подробное описание их технической реализации.

В **третьей главе** представлены экспериментальные результаты вольтамперометрии и измерения парциальных токов ионов в системе с АОМ и раствором соли ортофосфорной кислоты. Дано подробное описание разработанной автором одномерной нестационарной математической модели, основанной на системе уравнений Нернста-Планка-Пуассона и учитывающей протекание химических реакций переноса протона. На основании анализа и теоретической интерпретации полученных экспериментальных данных обнаружено, что наличие двух предельных токов и отрицательного дифференциального сопротивления фосфатсодержащих электромембранных систем обусловлено реакцией диссоциации анионов ортофосфорной кислоты при их попадании в анионообменную мембрану.

Четвертая глава посвящена исследованию причин длительного достижения стационарного состояния электромембранными системами при обработке фосфатсодержащих растворов. Представлен анализ и теоретическая интерпретация временных зависимостей скачка электрического потенциала на анионообменной мембране и потоков фосфат-анионов. Особое внимание уделено связи особенностей нестационарного поведения фосфатсодержащей электромембранной системы с низким выходом пятивалентного фосфора по току. Показано, что при протекании тока реакции переноса протона с участием фосфат-анионов с течением времени вызывают значительные изменения ионного состава АОМ и, как следствие, существенно замедляют переход мембранной системы в стационарное состояние. Причем чем ближе система к этому состоянию, тем большее количество фосфора переносится через анионообменную мембрану в составе двухзарядных фосфат-анионов, что приводит к снижению выхода фосфора по току.

В **пятой главе** исследуются процессы осадкообразования на поверхности анионообменных мембран при электродиализе многокомпонентных фосфатсодержащих растворов. Представлены результаты длительных экспериментов по электромембранной обработке смешанного раствора соли ортофосфорной кислоты с добавлением солей жесткости (соли кальция), при плотностях тока, исключающих развитие каталитической диссоциации воды в системе. Обнаружено образование кристаллов осадка дигидрата дикальцийфосфата на поверхности анионообменной мембраны, обращенной в камеру концентрирования электродиализной ячейки. Показано, что условия для осадкообразования создаются за счет локального роста величины pH обогащенного

раствора, вызванного протонированием фосфат-анионов, попадающих из анионообменной мембраны в камеру концентрирования. Представлены результаты моделирования, корректно определяющие природу осадкообразующего соединения и подтверждающие возможность его образования в условиях проводимых экспериментов.

В **приложении А** описаны методы экспериментального определения входных параметров разработанной математической модели, использованной для теоретического исследования процесса нестационарного переноса ионов соли ортофосфорной кислоты через анионообменные мембраны.

Общие замечания

Несмотря на общий высокий уровень диссертационной работы А.Д. Горобченко, можно сформулировать следующие вопросы и замечания:

1. Для изучения большей части закономерностей поведения электромембранных систем при обработке фосфатсодержащих растворов в качестве исследуемой мембраны автор использует гомогенную анионообменную мембрану Neosepta AMX, однако для исследования процессов осадкообразования применена гетерогенная мембрана МА-41П. Чем объясняется такой выбор?

2. Справедливы ли закономерности поведения, выявленные в системе с гомогенной мембраной Neosepta AMX, для системы с гетерогенной мембраной МА-41П?

3. В таблице 3 (Раздел 2.2.4) указана средняя скорость течения раствора только в тракте обессоливания используемой лабораторной электродиализной установки, однако информация о скоростях течения в других трактах отсутствует. В то же время этот параметр может оказывать существенное влияние на поведение исследуемой автором системы.

4. Автор в достаточной мере аргументирует выбор концентрации исследуемых растворов, однако неясно, чем обусловлен выбор значений pH этих растворов (4.5 и 4.7).

5. В используемой для проведения экспериментов лабораторной электродиализной ячейке одна из камер с обеих сторон ограничена анионообменными мембранами – исследуемой мембраной Neosepta AMX и промышленной гетерогенной мембраной МА-41 (Рисунок 11), автор условно называет ее камерой концентрирования. Почему конфигурация мембранного пакета отличается от конфигурации с чередующимися катионо- и анионообменными мембранами, используемой в традиционной схеме электродиализного процесса?

Приведенные выше замечания не снижают высокую оценку диссертационной работы и научную ценность ее результатов, а заданные вопросы несут уточняющий или дискуссионный характер.

Оценка содержания диссертации

Диссертация А.Д. Горобченко представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором самостоятельно на высоком научном уровне. В работе решена актуальная научная проблема мембранной электрохимии – исследование нестационарного переноса анионов ортофосфорной кислоты через анионообменные мембраны, сопряженного с протеканием химических реакций переноса протона. Научные положения и выводы теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Текст автореферата отражает содержание диссертации.

Работа соответствует паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия в пунктах 1, 4, 5, 7 и отвечает требованиям п.п. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (со всеми последующими изменениями), а ее автор – Горобченко Андрей Дмитриевич – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Отзыв заслушан и обсужден на заседании секции «Мембраны и мембранная технология» при Учёном совете ИНХС РАН, протокол №7 от 12.11.2024.

Отзыв подготовил заместитель директора ИНХС РАН
заведующий лабораторией «Извлечение и утилизация диоксида углерода»
кандидат химических наук
(специальность 05.17.18 – Мембраны и мембранная технология)
Баженов Степан Дмитриевич

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук (ИНХС РАН)

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29

Телефон: +7-495-9554201; эл. почта: director@ips.ac.ru; <http://www.ips.ac.ru/>

Подпись С.Д. Баженова заверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН
д.х.н., докт. Ю.В. Костина