

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

диссертационного совета 24.2.312.04, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 30.05.2023, протокол № 3

О присуждении Кузнецовой Юлии Вячеславовне, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертационная работа «Модифицированная технология химического осаждения струвита» по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ принята к защите 14.03.2023 г., протокол заседания № 2, диссертационным советом 24.2.312.04, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (Минобрнауки России), 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68, приказ о создании диссертационного совета от 18.01.2008 № 1-51 (приказом Минобрнауки России от 02.11.2012 г. № 714/нк признан отвечающим действующим требованиям «Положения о совете...»; приказом Минобрнауки от 03.06.2021 г. № 561/нк приложение №1, совету предоставлено право приема диссертаций для защиты на срок действия номенклатуры научных специальностей).

Соискатель Кузнецова Юлия Вячеславовна, 14 марта 1991 года рождения, в 2015 г. окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования (ФГБОУ ВО) «Пермский национальный исследовательский политехнический университет». В 2022 году окончила аспирантуру при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования (ФГАОУ ВО) «Пермский национальный исследовательский политехнический университет». Работает ассистентом кафедры химии и биотехнологии ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре химии и биотехнологии ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», Минобрнауки России.

**Научный руководитель** – доктор химических наук, профессор кафедры химии и биотехнологии ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» Вольхин Владимир Васильевич.

### **Официальные оппоненты:**

- Алексеев Алексей Иванович, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», профессор кафедры химических технологий и переработки энергоносителей;

- Егорова Светлана Робертовна, доктор химических наук, доцент, Химический институт им. А.М. Бутлерова федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», ведущий научный сотрудник лаборатории сорбционных и каталитических процессов;

дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация** – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», в своем положительном отзыве, подписанном д. т. н., профессором кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Почиталкиной Ириной Александровной, к.х.н., доцентом кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Морозовым Александром Николаевичем, указала, что диссертация Кузнецовой Юлии Вячеславовны «Модифицированная технология химического осаждения струвита» является завершённой научно-квалификационной работой, в которой решены научно-обоснованные технологические процессы, направленные на повышение эффективности технологии химического осаждения струвита и получение на его основе комплексного экологически безопасного удобрения. Выявлены взаимосвязи между структурой, химическими связями и метастабильностью кристаллогидратов, являющихся структурными аналогами струвита.

Диссертация соответствует специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

По актуальности изложенной проблемы, научной новизне, практической и теоретической значимости полученных результатов, их достоверности и обоснованности выводов, уровню публикаций представленная работа соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней». Соискатель Кузнецова Юлия Вячеславовна заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук.

Соискатель имеет 13 научных трудов, все по теме диссертации, из них 4 статьи (авторский вклад 80%) в ведущих рецензируемых журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 7 материалов международных и всероссийских научных конференций (авторский вклад 80%), а также 2 свидетельства о государственной регистрации изобретений. В диссертационной работе отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, заимствованный материал без ссылки на

автора/соавтора и/или источник заимствования.

**Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:**

1. Кузнецова, Ю.В. Синтез струвита в водно-солевых системах в условиях возможности образования конкурирующих фаз кристаллогидратов фосфатов магния разного состава / Ю.В. Кузнецова, В.В. Вольхин, И.А. Пермякова // ЖПХ. – 2021. – Т. 94. – № 10–11. – С. 1283–1296.

2. Кузнецова, Ю.В. Регенерация азота и фосфора при переработке водных отходов производства путем осаждения струвита с использованием в качестве реагента активного промежуточного продукта / Ю.В. Кузнецова, В.В. Вольхин, И.А. Пермякова // ЖПХ. – 2022. – Т. 95. – № 4. С. 531–544.

3. Патент 2756807 Российской Федерации, С1 МПК С02F 1/58, С01В 25/45. Способ регенерации азота и фосфора из сточных вод осаждением их ионов в форме струвита / Ю.В. Кузнецова, В. В. Вольхин, И. А. Пермякова [и др.] // заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет». - № 2020139584; заявл. 01.12.2020; опубл. 05.10.2021.

**На автореферат диссертации поступили отзывы от:**

д.х.н., профессора кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» Письменской Н. Д.; д.т.н., члена-корреспондента Российской академии наук, директора института Филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук «ИТХ УрО РАН», Стрельникова В. Н.; д.х.н., с.н.с., профессора кафедры экологии ФГБОУ ВО «Пермский государственный аграрно-технологический университет им. академика Д. Н. Прянишникова», Леснова А.Е.; к.х.н., эксперта испытательного центра ООО "СИБУР ПолиЛаб", Нечаева А. И.

Все отзывы положительные. В качестве замечаний указано:

- Проводилась ли экономическая оценка метода, описанного в автореферате и безреагентного метода (электрохимический метод, который предполагает использование растворимых магниевых электродов)? Чтобы уменьшить химическое воздействие на окружающую среду можно ли в используемой технологической схеме отказаться от использования дополнительных химических реагентов? Как влияет образование структурных аналогов на выходы продукта струвита? **(Письменская Н.Д.)**

- В автореферате неоднократно упоминается о том, что модифицированная технология может применяться без использования избытка реагентов, но в экспериментах в основном использован небольшой избыток магниевого реактива. С чем связана необходимость вносить некоторый избыток магния против стехиометрии по реакции? В автореферате указано, что струвит, полученный по модифицированной технологии, дает прирост урожайности редиса на 296,5% по сравнению с контролем без удобрений. Но было бы ценно показать также, какой прирост урожайности дает струвит по сравнению с другим удобрением пролонгированного действия. **(Стрельников В.Н.)**

- Представленное в работе значение повышения общей урожайности редиса на 296,5% (почти в 3 раза) кажется маловероятным. В описании к технологической схеме получения комплексного удобрения не представлены требования к источнику ионов аммония: интервал возможных концентраций по ионам аммония и фосфатам, ограничения по другим примесям, если речь идет об использовании промышленных стоков. Также отсутствуют сведения по составу и предложения по обращению с отходами производства (на схеме обозначены как техническая вода).  
**(Леснов А.Е.)**

- Так как в качестве сырьевых источников Mg и P предполагается использование реагентов технической квалификации, то оценивалось ли влияние различных ионов-примесей в растворе на процесс и кинетику образования как промежуточного продукта, так и конечного — струвита? Какие примеси в реакционном растворе считаете наиболее существенно влияющими на процесс осаждения струвита? В связи с этим, какие требования, по вашему мнению, необходимо предъявлять к качеству раствора - источника  $\text{NH}_4^+$ ? Какие методы аналитического контроля, особенно определения фаз переменного состава, для управления процессом предполагаете к применению на разных стадиях разработанной технологической схемы химического осаждения струвита?  
**(Нечаев А.И.)**

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их широкой известностью своими достижениями в области технологии неорганических веществ, наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую значимость диссертации.

Ведущая организация известна исследованиями в области расширения сырьевой базы и детализации технологии химического осаждения фосфатов, определения механизма первичной нуклеации при кристаллизации малорастворимых соединений.

Официальные оппоненты и ведущая организация не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

**Диссертационный совет отмечает, что наиболее существенные научные результаты, полученные соискателем, и их научная новизна заключаются в следующем:**

1. Выявлено образование структурного аналога струвита за счет изоморфного замещения  $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$  в кристаллической решетке струвита с образованием фазы переменного состава  $\text{MgNH}_{4(1-x)}\text{H}_x\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где  $0 < x < (0.33 - 0.35)$  и  $x' = (6 - 8)$ , и на основе синтеза серии образцов струвита показано, что замещение  $\text{NH}_4^+$  ионами  $\text{H}^+$  является распространенной причиной понижения содержания ионов  $\text{NH}_4^+$  в составе струвита; экспериментально доказана обратимость этой реакции взаимного обмена ионов без изменения структуры типа струвита;

2. Установлено, что фаза переменного состава  $MgNH_{4(1-x)}N_xPO_4 \cdot xH_2O$  теряет устойчивость в водной среде при  $x > (0.33-0.35)$  и начинается ее распад с образованием каттиита -  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ .

3. Показано, что в высококонцентрированной смеси  $Mg^{2+}$ - и  $PO_4^{3-}$ -содержащих солей со строго ограниченным содержанием воды образуется промежуточный аморфный продукт в форме геля с повышенной вязкостью, обладающий хорошо выраженной способностью увеличивать степень выделения  $NH_4^+$  из водных растворов при осаждении струвита без избытка реагентов по сравнению с его осаждением при использовании солей с 60.0–63.3 до 98.1–98.7%, и степень выделения  $PO_4^{3-}$  - с 88.5–97.8 до 95.0–98.1%;

4. Определены параметры, определяющие высокую активность промежуточного продукта в отношении повышения степени извлечения  $Mg^{2+}$  и  $PO_4^{3-}$  из водных растворов при осаждении струвита, а именно: ограничение содержания воды в составе промежуточного продукта, ПрП (безводные соли : вода от 1:4 до 1:9 масс.), ограничение использования воды для репульсации ПрП (не более 2-х масс от массы ПрП), интервал варьирования молярного соотношения Mg:P в составе ПрП (от 1:0.5 до 1:1), ограничение по времени и интенсивное перемешивание при получении ПрП (2 мин при 600 об/мин), ограничение по времени использования ПрП (до 10 мин), контроль температуры (допустимо изменение температуры в пределах 22–70°C);

**Теоретические аспекты** настоящей работы используются в расширении практики применения правила ступеней Оствальда на возможность оценки условий преимущественного осаждения струвита в водно-солевой системе, в которой все потенциально способные к осаждению соединения характеризуются положительными значениями индекса пересыщения раствора и относятся к метастабильным кристаллогидратам фосфатов магния с низким кинетическим барьером для кристаллизации, в этом случае при оценке вероятности преимущественного осаждения струвита предложено проводить сравнительный анализ долей водородных и химических связей в кристаллических решетках конкурирующих при осаждении кристаллогидратов.

**Практическая значимость, полученных соискателем результатов исследования, подтверждается тем, что:**

1. Разработан способ получения струвита стехиометрического состава с использованием в качестве реагента при его осаждении активного промежуточного продукта на основе смеси  $Mg^{2+}$ - и  $PO_4^{3-}$ -содержащих солей (патент РФ №2756807C1);

2. Разработан способ получения гранулированного органо-минерального комплексного удобрения пролонгированного действия на основе струвита (патент РФ №2795310)

3. Достигнута высокая степень конверсии использованных сырьевых источников (95.6–99.9 %) при широком варьировании исходного содержания

аммония в технологическом растворе (от 14 до 6300 мг/л) и возможность совместного извлечения  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ ;

4. Разработана принципиальная технологическая схема модифицированной технологии химического осаждения струвита с использованием в качестве реагента активного промежуточного продукта, с получением комплексного MgNP-удобрения контролируемого действия.

**Оценка достоверности результатов исследования.** Достоверность полученных результатов обеспечивается значительным объемом обработанного материала лабораторных исследований, а также подтверждается публикациями в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК и в международную базу данных Scopus. Экспериментальные исследования выполнены с использованием современного поверенного оборудования и средств измерений, стандартных методик качественного и количественного анализа. Данные экспериментальных исследований получены в результате многократных измерений с последующей обработкой методами математической статистики. Воспроизводимость результатов не выходит за пределы допустимых погрешностей.

**Личный вклад автора заключается в** постановке и проведении экспериментальных и теоретических исследований, обработки и анализа полученных результатов, их обсуждении и формулировке выводов и заключений, подготовки текстов публикаций и участие в конференциях разного уровня.

Диссертация Кузнецовой Юлии Вячеславовны соответствует паспорту научной специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ по направлению исследований:

- п.1. Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты.

- п.4. Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты.

**Результаты, полученные в ходе исследования, могут быть использованы для выполнения научных исследований и организации учебного процесса в следующих научных организациях и вузах:** ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»; в научных организациях, занимающихся фундаментальными проблемами в области изучения метастабильных соединений и создания коммерчески востребованных продуктов на их основе; представляют научно-практический интерес для предприятий отрасли минеральных удобрений

Российской Федерации и ближнего зарубежья (АО «ОХК «УралХим»», «КазФос», ОАО «Беларуськалий»).

В ходе защиты диссертации не было высказано критических замечаний; соискатель исчерпывающе ответил на вопросы, задаваемые ему в ходе заседания.

Диссертационным советом сделан вывод, что рассматриваемая диссертация является законченной научно-квалификационной работой, которая соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г., в действующей редакции).

На заседании 30.05.2023 года диссертационный совет 24.2.312.04 принял решение присудить Кузнецовой Юлии Вячеславовне ученую степень кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ за решение задачи научного обоснования и модифицирования технологии химического осаждения струвита, позволяющей устойчиво получать продукт стехиометрического состава без использования избытка фазообразующих ионов в растворах, и получения на его основе гранулированного органо-минерального комплексного удобрения.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 7 докторов наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ (технические науки), участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 18, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного совета,  
д.х.н., профессор

А.Ф. Дресвянников

Ученый секретарь диссертационного совета,  
к.х.н., доцент



Ж.В. Межевич

30 мая 2023 г.