

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Голевой Елены Алексеевны «Доннановский диализ водно-солевых растворов фенолаланина на профилированных гетерогенных ионообменных мембранах», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия

Актуальность темы диссертации.

Исследования, выполненные Е.А. Голевой, посвящены изучению доннановского диализа с целью выделения и очистки аминокислот. Экологическая целесообразность диализа, проводимого без затрат химических реагентов и не требующего расходов электричества, представляется оптимальной для выделения аминокислот после микробиологического синтеза из смеси с минеральными компонентами и сахарами. В условиях, когда движущей силой является только градиент концентрации, электролит при его низкой концентрации в растворе через ионообменную мембрану практически не переносится вследствие явления доннановского исключения. Доннановский обменный диализ, основанный на взаимодиффузии через мембраны электролитов с общим ионом, позволяет преодолеть электростатический барьер, который создают фиксированные ионы ионообменных мембран для одноименных с ними зарядов. Однако доннановский диализ имеет низкую скорость и селективность диффузионного переноса веществ через мембраны. Для развития и применения этого метода необходим поиск мембран с повышенными транспортными характеристиками и дополнительных эффектов, которые позволили бы увеличить эффективность и селективность выделения целевых продуктов. Поэтому научную проблему, сформулированную и решаемую в материалах диссертационного исследования, можно квалифицировать как **актуальную**.

Актуальность темы исследования подтверждается поддержкой Минобрнауки России по Соглашению № 14.577.21.0111 от 22 сентября 2014г. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57714X0111.

Структура и содержание диссертации.

Диссертационная работа Голевой Е.А. по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 172 стр. текста,

содержит 19 таблиц, 67 рисунка, список используемых источников содержит 224 работ отечественных и зарубежных авторов. Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и основные задачи работы, показаны новизна и практическая значимость полученных результатов. Представлены защищаемые положения, приведены данные об апробации работы, структуре и объеме диссертации.

В первой главе обобщены и проанализированы современные представления о механизмах ионного транспорта в ионообменных мембранах. Показано, что при анализе трансмембранного переноса амфолитов необходимо учитывать их способность к трансформации в зависимости от pH среды и возможность межмолекулярных взаимодействий. На основе анализа литературы сформулирована цель и задачи исследования.

Во второй главе описаны объекты, методы и методики исследования. В качестве объектов исследования выбраны гетерогенные ионообменные мембраны с гладкой и геометрически неоднородной (профилированной) поверхностью. Катионообменная мембрана МК-40, содержащая сильнокислотный ионообменник КУ-2, и анионообменная мембрана МА-40 на основе полифункционального анионообменника смешанной основности ЭДЭ-10П выпускаются в промышленном масштабе ООО ОХК «Щекиноазот» (Россия). В качестве исследуемых растворов были выбраны индивидуальные и смешанные водные растворы неполярной нейтральной алкилароматической аминокислоты фенилаланина и минеральной соли – хлорида натрия или дигидрофосфата калия. Смешанные растворы моделировали состав смесей аминокислоты с неизрасходованными при микробиологическом синтезе минеральными компонентами. Сорбцию фенилаланина осуществляли на ионообменных мембранах при температуре 295 ± 2 К в статических условиях методом переменных концентраций при постоянном перемешивании раствора. Аналитический контроль концентрации аминокислоты осуществляли методом абсорбционной спектроскопии при $\lambda = 257$ нм ($S_r = 0,015$), фосфат-ионов при $\lambda = 670$ нм, катионов Na^+ и K^+ – методом эмиссионной фотометрии пламени ($S_r = 0,07$), хлорид-ионов – методом аргентометрии ($S_r = 0,03$). Для определения динамической вязкости водных растворов фенилаланина использовали капиллярный вискозиметр. Для исследования структуры поверхности мембран, пор и выявления особенностей сорбции фенилаланина ионообменными мембранами были использованы метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) атомно-силовой микроскопии (АСМ) и метод инфракрасной спектроскопии.

Материал третьей главы содержит результаты по сравнительному анализу равновесия сорбции аминокислоты на ионообменных мембранах с гладкой и профилированной поверхностью. В этой главе обсужден механизм и рассчитаны характеристики сорбционного процесса (коэффициенты сорбционного равновесия и распределения). Данные по инфракрасной спектроскопии указывают на появление в спектре исходной мембраны валентных коле-

баний групп $-C=O$ в связанной с молекулами воды диссоциированной и недиссоциированной группе $COOH$, что свидетельствует о том, что сорбция протекает одновременно по ионообменному механизму с присоединением протона сульфогруппы к карбоксильной группе аминокислоты и с вытеснением иона водорода в равновесный раствор. Для количественного описания равновесий сорбции в интервале концентраций, соответствующих образованию монослоя фенилаланина, применяли уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха, во всем диапазоне концентраций изотерму сорбции описывали уравнениями теории полимолекулярной сорбции БЭТ, адаптированной для жидких сред.

В четвертой главе исследован перенос фенилаланина и минеральных компонентов из индивидуальных и смешанных растворов через профилированные мембраны с целью выявления возможности использования доннановского диализа как метода их разделения. Установлено, что в области разбавленных растворов диффузионный поток фенилаланина через сульфокатионообменную мембрану в водородной форме значительно превышал поток электролита. Причиной этого является сочетание диффузионного транспорта аминокислоты с реакцией протонирования в фазе мембраны, известное как явление «облегченной» диффузии. Низкие потоки хлорида натрия через сульфокатионообменную мембрану являются следствием ограничения диффузии электролита по механизму доннановского исключения. Методом РЭМ установлено уменьшение количества и размеров макропор на поверхности и в объеме мембраны, выявлено падение общей пористости мембраны в три раза. В отличие от минерального амфолита KH_2PO_4 основными причинами установленных эффектов и снижения проницаемости мембраны при увеличении концентрации внешнего раствора аминокислоты являются образование пространственных ассоциатов фенилаланина в поровом пространстве мембраны и гидрофобные взаимодействия биполярных ионов с матрицей ионообменника, тормозящие перенос аминокислоты

Пятая глава содержит результаты по избирательному трансмембранному переносу минеральных ионов и аминокислоты через профилированные ионообменные мембраны при обменном и нейтрализационном диализе. Результаты исследования селективного извлечения ионов натрия из смешанного раствора с фенилаланином обменным диализом представлены в виде зависимостей потоков компонентов через мембрану МК-40пр и показателя кислотности среды отдающего раствора от концентрации кислоты в принимающем растворе. Установлено, что при диализе индивидуальных растворов минеральной соли использование высоких концентраций кислоты в принимающем растворе ускоряет перенос противоионов. При диализе водно-солевого раствора фенилаланина увеличение кислотности принимающего и, соответственно, отдающего растворов смещает равновесие протолитической реакции биполярных ионов аминокислоты с водородными ионами в сторону образования катионов фенилаланина, что интенсифицирует обменную составляю-

щую потока аминокислоты через мембрану и приводит к падению переноса ионов натрия. В пятой главе отмечено, что по сравнению с обменным. нейтрализационный диализ характеризуется большими величинами фактора разделения компонентов, степенями извлечения минеральных ионов и меньшими потерями фенилаланина вследствие нахождения аминокислоты в биполярной форме в деминерализуемом растворе.

В заключении приводятся обобщающие выводы, где констатируются полученные соискателям впервые теоретические и экспериментальные результаты. Заканчивается диссертационная работа списком цитируемой литературы, где представлена отечественная и зарубежная литература последних лет в области мембранных методов, а именно отражающих вопросы диализных процессов разделения водных растворов.

Научная новизна диссертационной работы.

Необходимо подчеркнуть, что все основные результаты и рекомендации настоящей диссертационной работы отмечены несомненной новизной. В целом, научная ценность полученных результатов состоит в существенном развитии фундаментальных научных знаний в области физико-химии и технологии мембранных процессов. К наиболее важным результатам работы, характеризующим её научную новизну, следует отнести следующие:

во-первых, проведенные исследования позволили установить, что мембраны с геометрически неоднородной профилированной поверхностью обладают улучшенными характеристиками сорбции, диффузионного транспорта и разделения в растворах аминокислоты и минеральной соли;

во-вторых методами ИК-спектроскопии и динамического рассеяния света, вискозиметрическими измерениями доказан полимолекулярный характер сорбции фенилаланина;

в третьих, установлено влияние фенилаланина на микроструктуру профилированной мембраны, приводящее к её значительному уплотнению (уменьшение высоты и радиуса элемента профиля), а также к сглаживанию микрорельефа поверхности вследствие гидрофобизации, снижения влагосодержания;

в четвертых, обнаружен антибатный характер концентрационных зависимостей коэффициентов диффузионной проницаемости сульфокатионообменной мембраны в индивидуальных растворах сильного электролита и аминокислоты, а также в их смеси.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

Достоверность полученных диссертантом результатов очевидна и подтверждается системностью исследований, большим теоретическим и экспе-

риментальным материалом, который не противоречит известным данным литературы; корректной постановкой эксперимента, использованием комплекса современных физико-химических методов исследования, воспроизводимостью экспериментальных данных.

Соответствие содержания реферата основным положениям диссертационной работы.

Содержание автореферата полностью соответствует основным положениям диссертации и совместно с опубликованными работами в полной мере отражает её содержание.

Практическая значимость результатов диссертации.

Выявленные физико-химические закономерности диффузионного транспорта в системах, содержащих профилированные гетерогенные ионообменные мембраны и водно-солевые растворы фенилаланина, позволяют определять рациональные условия разделения компонентов методом доннановского диализа. Разработан способ разделения фенилаланина и хлорида натрия, основанный на эффектах доннановского исключения электролита и «облегченной» диффузии аминокислоты в сульфокатионообменной мембране (Пат. на изобретение РФ 2457894 опубл.10.08.12, Бюл. № 22).

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях: Международная конференция «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, 2012, 2016); Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2015); Международная конференция «ИОНИТЫ» (Воронеж, 2011, 2014); Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Туапсе, 2010); Всероссийская 6 научная конференция «Мембраны» (Владимир, 2013; Нижний Новгород, 2016).

Следует отметить, что работа Голевой Е.А. касается не только отмеченных выше частных задач, но имеет общее значение, давая достаточно цельную картину ионного и молекулярного транспорта в мембранных системах. Поэтому, результаты работы могут быть рекомендованы для использования в университетах и научно-исследовательских институтах: Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва; химическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова; Акционерном обществе «Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательском физико-химическом ин-

ституте им. Л. Я. Карпова»; Кубанском государственном университете; Саратовском государственном техническом университете им Ю.А. Гагарина; НИИ ВОДГЕО, г. Москва; ЗАО НТЦ «Владипор», г. Владимир; в организациях и предприятиях, связанных с изучением мембранных материалов и мембранных процессов.

Замечания по диссертационной работе

1. В обзоре литературы автор детально рассмотрел явления переноса в ионообменных мембранах, где охарактеризовал механизмы ионного и молекулярного транспорта, особенности переноса амфолитов в ионообменных мембранах и мембранные методы выделения и разделения аминокислот. Однако, соискатель совершенно не затронул вопросы математического моделирования и аппаратурно-технологического оформления мембранных процессов выделения и разделения аминокислот.

2. В диссертационной работе для получения фундаментального экспериментального материала автор применял современные методы анализа и метрологическое проверенное приборное оборудование, но почему-то нет оценки погрешности экспериментальных данных.

3. Автор разработал оригинальный способ разделения фенилаланина и хлорида натрия, основанный на эффектах доннановского исключения электролита и «облегченной» диффузии аминокислоты в сульфокатионообменной мембране, новизна которого подтверждена патентом на изобретения (патент РФ № 2457894 опубл. 10.08.12), но в диссертации отсутствует информация о аппаратурно-технологическом оформлении диализного процесса для выделения и разделения аминокислот и минеральных компонентов.

4. В работе совершенно не обсуждается проблема «старения» мембран в процессе диализа смеси аминокислоты и минерального компонента и способов их регенерации, а также выделения из регенератов целевого продукта.

Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней

Указанные замечания по большей части носят рекомендательный характер и не снижают общую положительную оценку диссертационной работы. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в журналах, рекомендуемых ВАКом РФ. Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации. Качество оформления диссертации и автореферата хорошее. Это позволяет сделать вывод о том, что диссертационная работа Голевой Елены Алексеевны «Доннановский диализ водно-солевых растворов фенилаланина на профилированных гетерогенных ионообменных мембранах» выполнена на высоком научном уровне и соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного По-

