

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Голевой Елены Алексеевны

«Доннановский диализ водно-солевых растворов фенилаланина на профилированных гетерогенных ионообменных мембранах»

на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.04 – физическая химия

Актуальность темы. Ферментативная переработка биомассы, извлечение из нее и из сточных вод пищевой промышленности биологически активных компонентов, в частности, аминокислот, являются значимыми трендами современной зеленой химии и экономики. Привлекательность этих источников аминокислот во многом определяется степенью их концентрирования и очистки от минеральных примесей. В настоящее время идут активные поиски простых, энергосберегающих методов для осуществления этих процессов. В связи с этим в последние годы возобновился интерес к диализу и различным модификациям этого метода. При кажущейся простоте эффективная реализация диализного разделения аминокислот и минеральных примесей возможна только после тщательного изучения количественных взаимодействий между химическим составом перерабатываемых растворов и структурой ионообменных мембран, их физико-химическими свойствами, определяемыми этими взаимодействиями, и закономерностями неравновесных процессов, сопровождающих это разделение. Перечисленные проблемы являются предметом исследования в данной диссертационной работе. Поэтому ее актуальность не вызывает сомнений.

Научная новизна диссертационной работы Голевой Е.А. заключается в комплексном подходе, который включает установление закономерностей адсорбции фенилаланина на границе раздела фаз (гелевая фаза/внутренний раствор мембраны) и формирования активных центров образования сложных структур аминокислоты, как в фазе мембраны, так и во внешнем растворе вследствие различных межчастичных взаимодействий; применение этих знаний для выяснения причин изменения структуры профилированных мембран после взаимодействия с фенилаланином, а также выявления закономерностей кинетики и динамики процессов переноса минеральных примесей и аминокислоты из многокомпонентных растворов. Показано, что уменьшение линейных размеров

профилированных мембран обусловлено низкими числами гидратации фенилаланина, внедрение которого в поры мембран ведет к их гидрофобизации. Установлено, что сорбция фенилаланина не ограничивается образованием мономолекулярного слоя на стенках заряженных пор; увеличение размеров пор в процессе получения профилированных мембран частично снимает стерические затруднения и способствует интенсификации процесса переноса через них аминокислоты.

Фундаментальная значимость работы. Соискателем обнаружен рост диффузионной проницаемости мембран с разбавлением растворов фенилаланина или их смесей с солями ортофосфорной кислоты. Полученные знания расширили представления о механизмах транспорта амфолитов в мембранах и показали общий характер их поведения независимо от типа амфолита. Установлено, что в случае разбавленных растворов явления «облегченной» диффузии аминокислоты и доннановского исключения сильного электролита в ионообменных мембранах обеспечивают наиболее высокую степень разделения этих веществ с использованием диализа.

Практическая значимость работы заключается в определении наиболее эффективного для разделения фенилаланина и NaCl способа реализации диализа, каковым является нейтрализационный диализ. Особого внимания заслуживают найденные Голевой Е.А. диапазоны концентраций кислоты и щелочи, которые обеспечивают максимальную степень разделения фенилаланина и минеральных примесей, а также предложенная ею новая область применения профилированных катионообменных мембран, полученных методом горячего прессования.

Достоверность представленных в диссертационной работе данных обеспечивается применением современного оборудования и взаимодополняющих методов исследования, соответствием полученных результатов фундаментальным законам естествознания и данным, полученным в независимых исследованиях. Соискатель активно пользуется российскими и международными литературными источниками для интерпретации результатов и обоснования выводов. Полученные результаты прошли всестороннюю апробацию на многочисленных научных

конференциях. Основные положения диссертационной работы опубликованы в авторитетных научных журналах.

Основные результаты исследования.

Во введении четко обоснована актуальность и новизна работы, определены цели и задачи исследования. Из представленной информации следует, что работа имеет необходимое для диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук содержание.

Обзор литературы посвящен анализу современных представлений о механизмах ионного транспорта в ионообменных мембранах. Подробно рассмотрено возможное влияние на этот транспорт способности аминокислот менять заряд в зависимости от рН, а также участвовать в межмолекулярных взаимодействиях. Приведена история развития и современное состояние теории и практики диализа и других мембранных методов разделения многокомпонентных смесей. Голевой Е.А. проанализировано значительное количество литературных источников, в том числе тех, которые опубликованы в последние годы. Материал изложен логично и четко. На основании проведенного анализа литературных источников сформулированы цели и задачи диссертационной работы, определены методы исследования.

Во второй главе всесторонне рассмотрены ионообменные мембраны и вещества, являющиеся объектами исследований и обоснован их выбор. Описаны методы исследования структуры, нахождения физико-химических характеристик ионообменных мембран и растворов, определения из полученных данных термодинамических и кинетических параметров, характеризующих взаимодействия частиц фенилаланина друг с другом и материалом мембран. Даны схемы мембранных пакетов для осуществления доннановского, обменного и нейтрализационного диализа, а также методики их испытаний. В каждой из методик скурпулезно описаны источники возможных ошибок и доверительные интервалы получаемых величин.

Третья глава содержит результаты изучения механизмов сорбции фенилаланина на профилированных и исходных мембранах и определения характеристик сорбционного процесса (констант сорбционного равновесия,

сорбционной емкости мембран, формы и типа изотерм сорбции). Из представленных данных следует, что в концентрированных растворах процесс извлечения аминокислоты может быть осложнен ассоциацией частиц фенилаланина друг с другом и ароматической матрицей мембран. Результаты анализа изотерм сорбции подкреплены виртуозно интерпретированными данными ИК-спектроскопии, вискозиметрии и фотонной корреляционной спектроскопии. Проведен сравнительный анализ физико-химических характеристик, а также морфологии объема и поверхности коммерческих и профилированных гетерогенных мембран. Выявлены последствия взаимодействия с этими мембранами фенилаланина.

В четвертой главе обоснована перспективность использования профилированных мембран в процессах диализного извлечения фенилаланина из растворов. Показано, что рост доли проводящей поверхности и снижение толщины диффузионного слоя, вызванный особенностями рельефа профилированных мембран позволяют почти на порядок увеличить скорость массопереноса по сравнению с мембранами, имеющими гладкую поверхность. Обнаружено, что с разбавлением раствора коэффициент диффузионной проницаемости фенилаланина через катионообменную мембрану растет, в то время как в случае NaCl он падает. Установлено, что самых высоких значений фактора разделения фенилаланина и минеральных примесей удастся достичь с использованием профилированной катионообменной мембраны при концентрациях разделяемых компонентов менее 0.03 моль/дм³.

В пятой главе с использованием полученных экспериментальных данных проанализированы возможности обменного и нейтрализационного диализа применительно к селективному извлечению фенилаланина из смешанных растворов. Найдены и обоснованы оптимальные режимы осуществления процесса диализного разделения.

В списке литературных источников соискатель приводит 224 работы, среди которых представлены новейшие российские и зарубежные публикации. Авторитет цитируемых изданий и их разнообразие указывают на серьезный

подход Голевой Е.А. к обеспечению достоверности и обоснованности результатов проведенного исследования.

Выводы охватывают все выносимые на защиту положения и объективно отражают полученные научные результаты.

Таким образом, поставленная соискателем цель является достигнутой; все задачи в полной мере решены; результаты исследования всесторонне обоснованы.

Отмечая в целом несомненные достоинства рецензируемой диссертационной работы, официальный оппонент считает **необходимым обратить внимание автора на следующие моменты:**

1. Для перевода мембран в H^+ , OH^- форму их выдерживали в достаточно концентрированных растворах кислоты и щелочи. Не приводила ли такая подготовка к частичному растворению капроновой армирующей сетки и к трансформации четвертичных аминов в третичные, а третичных во вторичные (МА-40)?

2. На стр. 85 сказано, что более высокая сорбционная способность профилированной катионообменной мембраны говорит о ее высоком сродстве к аминокислоте. Профилированные мембраны сделаны из непрофилированных. Поэтому механизмы сорбции фенилаланина, связанные с физико-химическими взаимодействиями аминокислоты и материала мембран (сродство к аминокислоте) должны быть идентичными. Разница может определяться ослаблением стерических затруднений вследствие увеличения размера пор профилированной мембраны и ростом ее активной ионпроводящей поверхности. Чтобы количественно оценить влияние последнего фактора, возможно, стоило сделать нормировку полученных зависимостей на долю проводящей поверхности, которая определена соискателем.

3. Формула (1.37) и идентичная ей формула (5.6) позволяют определить коэффициент самодиффузии противоиона, а не «индивидуальных ионов электролита» (текст диссертации). В представленном соискателем виде формулу, как правило используют только для гомогенных мембран. В случае гетерогенных мембран в рамках микрогетерогенной модели считают, что коэффициенты

диффузии противоиона в межгелевой фазе и внешнем растворе идентичны. Определяют коэффициент диффузии противоиона в гелевой фазе: вместо полной обменной емкости в формулу подставляют обменную емкость ее гелевой фазы, а вместо удельной электропроводности мембраны для данной концентрации раствора используют ее удельную электропроводность в точке изоэлектропроводности.

4. В работе встречаются не совсем точные определения и описки. Например, «Амфолиты образуют в воде биполярные ионы и являются особым видом слабых электролитов». Такое определение применимо только к одному из типов амфолитов – аминокислотам (стр. 16). Вместо «теоретическая модель» лучше использовать «математическая модель» (стр. 32). В тексте диссертации не удалось найти пояснений, в чем разница между растворами, обозначаемыми NaCl(Phe) и Phe(NaCl) , $\text{KH}_2\text{PO}_4(\text{Phe})$ и $\text{Phe(KH}_2\text{PO}_4)$ (стр. 113) и др.

Следует подчеркнуть, что приведенные выше замечания в основном носят дискуссионный или рекомендательный характер и не снижают общей *положительной оценки* выполненной диссертационной работы.

В целом диссертацию Е.А. Голевой можно рассматривать как самостоятельный и законченный научный труд, в котором на основании выполненных соискателем исследований получены новые и перспективные результаты в области количественных взаимодействий между химическим строением, структурой вещества (фенилаланин и ионообменная матрица), его физико-химическими свойствами (ионообменная мембрана) и неравновесными процессами транспорта аминокислот и минеральных примесей в мембранных системах. Эти результаты расширяют фундаментальную базу для разработки диализных технологий разделения аминокислот и минеральных солей и открывают новые возможности для более широкого внедрения мембранных технологий в промышленность.

Диссертация написана хорошим научным языком и аккуратно оформлена. Автореферат и публикации (7 статей в рекомендованных ВАК РФ журналах, 1

патент и 8 тезисов докладов, представленных на международных и российских научных конференциях) полно и адекватно отражают основное содержание представленной диссертационной работы. Автореферат диссертации соответствует основным положениям работы.

Официальный оппонент считает, что диссертационная работа Голевой Е.А. «Доннановский диализ водно-солевых растворов фенилаланина на профилированных гетерогенных ионообменных мембранах» является научно-квалификационной работой и удовлетворяет всем требованиям п. 9 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 02.00.04 – физическая химия (в п.п. 3,4,6,11), а ее автор, Голева Елена Алексеевна, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Письменная Наталья Дмитриевна

Доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры
физической химии ФГБОУ ВО «КубГУ»,
зав. лабораторией электромембранных явлений
НИИ Мембран КубГУ
10.02.2017 г.

Н.Д. Письменная

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет»
Адрес: Россия, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149
Тел./факс: +7 (861) 2199-501/ +7 (861) 2199-517
email: n_pismen@mail.ru

«Личную подпись Н.Д. Письменной заверяю»

Ученый секретарь Ученого совета ФГБОУ ВО «КубГУ»,
кандидат филологических наук



Е.М. Касьянова