

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
"Саратовский государственный технический
университет имени Гагарина Ю.А."
профессор, д.х.н.
Остроумов И.Г.
«22» _____ 2017 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А." (г. Саратов) на диссертационную работу Голевой Елены Алексеевны «Доннановский диализ водно-солевых растворов фенилаланина на профилированных гетерогенных ионообменных мембранах», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Актуальность темы исследования.

Диссертационная работа Голевой Елены Алексеевны представляет собой исследование, связанное с решением фундаментальной задачи по изучению скорости и селективности диффузионного массопереноса амфолитов и сильных электролитов через гетерогенные ионообменные мембраны.

Интерес исследователей к химии аминокислот (органических амфолитов) определяется их важнейшими физиологическими функциями и свойствами. Аминокислоты составляют основу живой материи, являются мономерными звеньями белков и пептидов. В результате микробиологического синтеза аминокислот штаммами бактерий полученный целевой продукт содержит также минеральные компоненты и сахара. Поэтому на одной из заключительных стадий биохимической технологии возникает проблема выделения аминокислот из смеси с минеральными электролитами. Для ее решения применяют ионный обмен и мембранные методы. При извлечении аминокислот ионным обменом возникает необходимость в проведении химической регенерации ионообменников кислотами и щелочами, которая приводит к загрязнению окружающей среды. В настоящее время мембранные технологии не только заменяют общепринятые методы разделения (ректификацию, экстракцию, испарение, ионный обмен), но и применяются в областях, где традиционные методы неприменимы или малоэффективны. Использование обратного осмоса и электродиализа при очистке аминокислот требует значительных затрат электрической энергии. Альтернативой этим методам является метод диализа, обычно проводимый без использования химических реагентов и не требующий иных расходов электричества, кроме прокачивания растворов. Однако, примеры использования диализа при получении и очистке аминокислот носят единичный характер, так как проблема практической реализации диализных технологий заключается в низких скорости и селективности диффузионного транспорта веществ через мембраны. Наиболее вероятным путем решения этой проблемы является направленный поиск и синтез новых мембран с

повышенными транспортными характеристиками, а также выявление дополнительных эффектов, которые позволили бы интенсифицировать массоперенос.

В связи с этим тема диссертационной работы Голевой Е.А. является актуальной для развития фундаментальных представлений в области физической химии мембранных процессов.

Конкретная цель работы состояла в установлении физико-химических закономерностей и характеристик диффузионного транспорта аминокислоты и минеральной соли при доннановском диализе их растворов на профилированных гетерогенных ионообменных мембранах.

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

Общая характеристика работы.

Диссертационная работа Голевой Е.А., выполненная в ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет", по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация включает введение, пять глав, выводы и список цитируемой литературы. Работа изложена на 172 страницах машинописного текста и содержит 67 рисунков, 19 таблиц, список литературы из 224 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

Диссертационная работа представляет собой логически выстроенное и завершенное научное исследование физико-химических закономерностей и характеристик диффузионного массопереноса минеральных и органических компонентов при доннановском диализе их растворов на гетерогенных ионообменных мембранах.

По объёму и структуре работа соответствует требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Основные научные результаты.

1. Профилирование поверхности гетерогенных ионообменных мембран вызывает нелинейный эффект изменения их сорбционных и диффузионных характеристик, так как увеличение истинной площади поверхности массообмена сопровождается ростом пористости и доступности активных центров вследствие эффекта декапсулирования ионообменника.

2. Равновесная сорбция фенилаланина из водных растворов низких концентраций на профилированных мембранах осуществляется преимущественно по механизму без вытеснения ионов водорода в фазу раствора. При концентрации в равновесном растворе фенилаланина более $0,01$ моль/дм³ процесс сорбции связан с образованием как в равновесном внешнем растворе, так и в растворе порового пространства мембраны ассоциатов аминокислоты с гидродинамическими радиусами 5-200 нм.

3. Установлено, что диффузионный перенос фенилаланина через мембраны в водородной (гидроксильной) форме значительно превышает поток хлорида натрия в области разбавленных растворов вследствие «облегченного» транспорта аминокислоты и доннановского исключения электролита из фазы мембраны. Снижение фактора разделения при концентрации компонентов более $0,03$ моль/дм³ связано с повышением конкурентного переноса минеральной соли по сравнению с аминокислотой из-за уменьшения эффекта доннановского исключения электролита.

4. Увеличение концентрации кислоты (щелочи) в принимающем растворе при обменном диализе смешанных с аминокислотой растворов минеральной соли приводит к снижению величин относительного диффузионного сопротивления мембран и фактора разделения за счет роста конкурентного переноса ионов фенилаланина вследствие смещения равновесия реакции протонирования биполярных ионов в исходном деминерализуемом растворе.

5. При использовании доннановского диализа для выделения фенилаланина из разбавленных водно-солевых растворов без применения вспомогательных реагентов рекомендованы мембраны с профилированной в набухом состоянии поверхностью. Обоснован выбор концентраций кислоты (щелочи) принимающего раствора при обменном диализе, позволяющий эффективно управлять избирательностью трансмембранного переноса разделяемых компонентов. Показаны преимущества нейтрализационного диализа с системой рециркуляции растворов, дающего возможность полностью разделить смесь нейтральной аминокислоты и минеральных компонентов на целевые продукты

Новизна полученных результатов.

Ведущая организация считает необходимым подчеркнуть, что все основные результаты и рекомендации настоящей диссертации отмечены несомненной новизной. К рассмотренным ниже, а также к большинству других представленных в диссертации Голевой Е.А. экспериментальным данным может быть в полной мере употребим термин «впервые полученные».

К наиболее важным результатам работы, характеризующим ее научную новизну, следует отнести следующие:

1. Установлено, что мембраны с геометрически неоднородной профилированной поверхностью обладают улучшенными характеристиками сорбции, диффузионного транспорта и разделения в растворах аминокислоты и минеральной соли по сравнению с серийно выпускаемыми гладкими мембранами.

2. Доказан полимолекулярный характер сорбции фенилаланина профилированными гетерогенными ионообменными мембранами за счет образования сложных ассоциативных структур аминокислоты как в фазе мембраны, так и внешнего раствора. Определены концентрационные границы существования и распределение ассоциатов по размерам в растворах фенилаланина.

3. 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, уменьшения количества и размеров макропор на поверхности и в объеме.

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

5. Выделение аминокислоты из смеси с минеральной солью диализом наиболее эффективно из разбавленных растворов, что соответствует условиям реализации явлений «облегченной» диффузии аминокислоты и доннановского исключения сильного электролита в ионообменных мембранах.

6. Показано, что при нейтрализационном диализе водно-солевых растворов фенилаланина в результате буферного действия аминокислоты нивелируется эффект изменений во времени величины рН деминерализуемого раствора, характерный для индивидуальных растворов сильных электролитов.

Новизна выполненного исследования очевидна не только из самой диссертационной работы, но и из ее апробации на престижных Международных и Всероссийских научных

конференциях в области физико-химии мембранных процессов, на многих из которых диссертант выступала лично и получила высокую оценку. Результаты исследования опубликованы в авторитетных научных изданиях.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации.

Достоверность и обоснованность полученных в диссертации Е.А. Голевой результатов, выводов и рекомендаций определяется системностью исследований, всесторонним анализом и воспроизводимостью экспериментальных данных, применением современных методов исследования (спектрофотометрия, вискозиметрия, метод эмиссионной фотометрии пламени и динамического рассеяния света, ИК-спектроскопия, растровая электронная и атомно-силовая микроскопия), стандартизированных методик определения физико-химических свойств мембран, применением корректных приемов статистической обработки. Научные положения диссертации имеют экспериментальное подтверждение, что делает достоверными все выводы и заключения диссертанта. Выводы и заключения соответствуют содержанию работы, базируются на большом экспериментальном материале и не противоречат данным литературы.

Практическая ценность работы.

Выявленные в диссертационной работе 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).

Рекомендации по практическому использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации.

Полученные Е.А. Голевой научные результаты могут быть рекомендованы для использования в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, на химическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, институте нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, РХТУ имени Д.И. Менделеева, НИФХИ имени Л.Я. Карпова, Кубанском государственном университете, Саратовском государственном техническом университете им Ю.А. Гагарина, Тамбовском государственном техническом университете, а также в организациях и на предприятиях, связанных с изучением и разработкой мембранных материалов и мембранных процессов.

Замечания, дискуссионные положения и спорные вопросы:

1. Исследование ограничено анализом переноса алкилароматической аминокислоты фенилаланина через профилированную сульфокатионообменную мембрану МК-40 и анионообменную мембрану смешанной основности МА-40. В работе не обоснован

выбор данного типа мембран, более глубокие обобщения можно было бы сделать, дополнив исследования изучением массопереноса аминокислоты через сильноосновную анионообменную мембрану МА-41; также в будущем стоит расширить ряд изучаемых аминокислот.

2. Выводы автора о характере межмолекулярных взаимодействий в изученных системах базируются на литературных данных и подтверждаются экспериментально методами ИКС, вискозиметрии и методом фотонной корреляционной спектроскопии. Систематическое исследование величин изменения энтальпии ΔH и энтропии ΔS сорбции фенилаланина на профилированных мембранах из различных по составу растворов сделало бы эти выводы более доказательными. Вместе с тем, в диссертации из термодинамических данных представлена только энергия Гиббса ΔG^0 при одной температуре для индивидуальных растворов аминокислоты.

3. К недостаткам работы можно отнести отсутствие сравнения изотерм и характеристик сорбции фенилаланина из индивидуальных и водно-солевых растворов.

4. В целом диссертационная работа написана в научном стиле, однако имеются ряд опечаток и неточностей: (стр. 54 «приготовленным» вместо «приготовленных»; на стр. 63 перепутаны обозначения секций диализатора; стр. 75 «компактизация» вместо «компактизации»; стр. 76 «приведены» вместо «приведена»; стр. 77 «самоорганизирующихся» вместо «самоорганизующихся»; стр. 114 «сопряжение» вместо «сопряжении»), а также ряд неудачных выражений, например «перенос области локализации лимитирующей стадии массопереноса (стр. 147)». Кроме того, иногда описание и анализ экспериментальных результатов приводится до представления самих данных, что затрудняет восприятие работы.

Указанные замечания, по большей части, не являются принципиальными, имеют рекомендательный характер и не снижают положительную оценку диссертации.

Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям ВАК Минобрнауки России.

Оценка качества оформления работы. Диссертация написана грамотным научным языком, оформлена с использованием широкого набора первичных экспериментальных данных и их графического представления. Выдержана логическая последовательность изложения экспериментальных и теоретических результатов исследования.

Публикации. Результаты исследования опубликованы в журналах, рекомендуемых ВАК РФ (7 статей), и в сборниках трудов Международных и Всероссийских конференций. Имеется 1 патент на изобретение. Всего 16 публикаций.

Диссертационная работа Голевой Елены Алексеевны отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям. Материалы диссертации достаточно полно представлены в опубликованных статьях и апробированы на Международных и Всероссийских конференциях. Полученные результаты полностью соответствуют заявленным целям и задачам, отличаются новизной. Автореферат и опубликованные автором работы полно и правильно отражают основное содержание диссертации.

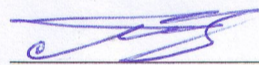
Диссертационная работа Голевой Елены Алексеевны «Доннановский диализ водно-солевых растворов фенилаланина на профилированных гетерогенных ионообменных

мембранах» выполнена в рамках паспорта специальности ВАК 02.00.04 - физическая химия. По объему исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г № 842 (в редакции Постановления правительства РФ от 21 апреля 2016 г. № 335) как научно-квалифицированная работа, направленная на решение задачи, имеющей существенное значение для развития теоретических и прикладных аспектов физической химии, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв о диссертации Голевой Е.А. подготовлен, заслушан и одобрен на расширенном заседании кафедры "Химические технологии" Энгельсского технологического института (филиала) ФГБОУ ВО "Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А." (протокол № 9 от 25 января 2017 года). На заседании присутствовало 25 человек. Результаты голосования: "за" - 25 чел., "против" - нет, "воздержались" - нет.

Отзыв составил:


Доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры "Химические технологии"
Энгельсского технологического института
(филиала) ФГБОУ ВО "Саратовский
государственный технический
университет имени Гагарина Ю.А."



Марина Михайловна Кардаш

413100, Саратовская область, г. Энгельс, площадь Свободы, д. 17
Тел.: 8(453) 95-35-53
E-mail: kardash@techn.sstu.ru

Подпись д.т.н., проф. Кардаш М.М. заверяю.
Ученый секретарь Энгельсского технологического института (филиала) ФГБОУ ВО
"Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А."



Т.О. Рябухова