

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Хариной Анастасии Юрьевны «ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ РАСТВОРА АРОМАТИЧЕСКАЯ АМИНОКИСЛОТА – МИНЕРАЛЬНАЯ СОЛЬ», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – Электрохимия

Актуальность темы диссертации

Получение аминокислот микробиологическим синтезом является перспективным направлением биохимических производств. Выделение аминокислот из культуральной жидкости и их очистка осуществляется из растворов разнообразных органических и минеральных веществ, зачастую находящихся в системе в сравнимых по величине концентрациях. Высокоэффективным и экологически оправданным способом решения задачи по разделению таких веществ является электродиализ. Для совершенствования этого способа необходимы фундаментальные исследования, направленные на развитие представлений об электрохимическом поведении ионообменных мембран при электродиализе в системе аминокислота/сильный электролит, понимание закономерностей транспорта аминокислот через ионообменные мембраны в этих условиях, а также на установление взаимного влияния компонентов в изучаемой системе. В рамках описанной научной проблемы в диссертационной работе А. Ю. Хариной проведено исследование характеристик ионообменных мембран при переносе через них ароматических α -аминокислот с разными боковыми радикалами в процессе электродиализа их водных растворов, содержащих неорганические электролиты.

Диссертационная работа поддержана Минобрнауки РФ в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (соглашение № 14.577.21.0111).

Структура и общая характеристика работы

Диссертация А. Ю. Хариной по структуре и содержанию полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы (166 источников). Работа изложена на 162 страницах печатного текста, содержит 16 таблиц и 56 рисунков, написана грамотным научным языком, достаточно чётко структурирована и аккуратно оформлена.

Во *введении* автором обоснована актуальность темы исследования, поставлены цель и задачи работы, указана научная новизна, практическая значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В *первой главе* диссертации представлен литературный обзор, в котором рассмотрены электропроводность растворов аминокислот и ионообменных мембран в аминокислотных формах; описаны закономерности массопереноса аминокислот и других амфолитов через ионообменные мембраны при электродиализе, в том числе в интенсивных токовых режимах. Обсуждаются такие важные при транспорте аминокислот явления как барьерный эффект и эффект облегченной миграции, а также сопряженные эффекты концентрационной поляризации: явление экзальтации предельного тока, гравитационная конвекция, термоконвекция. Уделено внимание отравлению ионообменных мембран органическими амфолитами, которое негативно сказывается на их эксплуатационных свойствах.

Во *второй главе* описаны свойства изучаемых аминокислот – тирозина, фенилаланина, аланина и триптофана. Приведены методики количественного определения аминокислот в растворах. Представлены физико-химические характеристики ионообменников, применяемых в работе: гетерогенных ионообменных мембран МК-40, МА-41, МА-40 (ООО «Щекиноазот», Россия), CM-PAD, AM-PAD («Мега a. s.», Чехия), гомогенных ионообменных мембран AMT Selemion, CMT Selemion («Asahi Glass Co. Ltd», Япония) и ионообменных гранул АВ-17-8 (ООО ТД «Уральская химическая компания», Россия), Lewatit S1468, Lewatit S6328A (LANXESS Deutschland GmbH, Германия). Описаны экспериментальные методы измерения емкости и влагосодержания мембран; методики проведения процессов электродиализа и электродеионизации, получения вольт-амперных характеристик ионообменных мембран, а также методы, применяемые в работе для анализа изменения структуры и поверхности мембран в ходе электродиализа - инфракрасная спектроскопия ионообменных материалов, сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, контактно-разностный метод измерения электропроводности ионообменных мембран.

В *третьей главе* представлены результаты исследования вольтамперных и транспортных характеристик ионообменных мембран при электродиализе растворов ароматических аминокислот и минеральных солей. Показано, что при наличии в растворе тирозина, фенилаланина, аланина сокращается длина плато предельного тока (i_{lim}) для катионо- и анионообменных мембран, а также увеличивается угол его наклона. Это объясняется в работе эффектом облегченной миграции из-за появления дополнительных переносчиков тока – ионов аминокислоты; гидрофобизацией поверхности мембран и

увеличением вклада электроконвекции в перенос ионов. Найдено, что присутствие триптофана в исходном растворе в отличие от других изучаемых аминокислот приводит к росту длины участка, соответствующего предельному току на вольтамперограмме и снижению параметра i_{lim} по сравнению с раствором NaCl. Данный эффект автор связывает с низкой подвижностью триптофана, возможностью межмолекулярного взаимодействия аминокислоты с матрицей мембраны, а также влиянием N-H группы индольного кольца адсорбированного триптофана на необратимую диссоциацию молекул воды в сверхпредельных токовых режимах электродиализа. Проанализированы вольтамперометрические характеристики, полученные для мембран разного типа. Обнаружено, что длина плато i_{lim} изучаемых мембран пропорциональна каталитической активности их функциональных групп и не зависит от типа мембраны (гомогенная или гетерогенная). Найдено, что при электродиализе раствора аминокислоты с минеральной солью зависимость рН секции обессоливания от плотности тока имеет небольшой максимум, который в работе объясняется одновременным достижением i_{lim} на анионо- и катионообменных мембранах. Изменение рН растворов секций концентрирования изучено также с применением метода несимметричной поляризации ионообменных мембран для разных аминокислот при варьировании их концентрации. Отмечено смещение скачка рН растворов в сторону больших значений плотности тока при концентрации аминокислоты, превышающей 0,02 моль/дм³. Максимально достигаемые значения рН с ростом исходной концентрации аминокислоты уменьшаются. Природа аминокислоты не сказывается на зависимостях показателя рН растворов секций концентрирования и обессоливания от плотности тока. Также показано, что на форму вольтамперограмм и зависимость рН раствора секций обессоливания от плотности тока влияют такие характеристики минеральной соли, как подвижность, радиус и энергия гидратации.

Четвертая глава посвящена изучению особенностей деминерализации растворов аминокислот в электромембранной системе, содержащей аминокислоты и минеральные соли. Для электродиализной обработки рассмотрены четыре различные системы, отличающиеся мембранами, формирующими камеры электродиализатора: МК-40/МА-41; МК-40/МА-40; СМ-PAD/АМ-PAD; СМТ/АМТ. Показано, что наименьшие потери фенилаланина наблюдаются при использовании мембранной пары МК-40/МА-41. Выявлено, что наиболее эффективны с точки зрения степени обессоливания гетерогенные мембраны СМ-PAD/АМ-PAD и гомогенные мембраны СМТ/АМТ. Проанализировано влияние природы бокового радикала и концентрации аминокислоты на ее потери при электродиализе. Рассмотрено применение метода электродеионизации с засыпкой секций обессоливания, сформированных мембранами МК-40/МА-41, смешанным слоем гранул

катионо- и анионообменника (Lewatit S1468 и Lewatit S6328A). Найдено, что при одной и той же плотности тока степени обессоливания при электродеионизации достигают больших значений, чем при электродиализе. Данный факт позволяет автору рекомендовать метод деионизации как более энергосберегающий. Проведено исследование изменения характеристик мембран в ходе электродиализной обработки раствора ароматической аминокислоты.

В *пятой главе* рассматриваются свойства анионообменных мембран в формах ароматических аминокислот. Исследованы электропроводность ионообменных мембран – контактно-разностным методом, поверхность мембран – методами атомно-силовой и электронной микроскопии, а также структурные изменения мембран – методом ИК-спектроскопии. Выявлена обратимость отравления мембран аминокислотами, найден наиболее эффективный регенерирующий раствор – 0,01 моль/дм³ HCl, а также доказана возможность электрохимической регенерации мембран при электродиализе в интенсивном токовом режиме.

В работе Хариной А.Ю. получены следующие основные результаты, составляющие **новизну диссертационной работы:**

1. Получены *новые экспериментальные результаты* по влиянию природы бокового радикала α -аминокислот на транспортные характеристики ионообменных мембран при электродиализе растворов аминокислот, содержащих неорганические электролиты. Выявлено влияние не только типа и размера бокового радикала аминокислоты на транспортные характеристики ионов в мембранах при электродиализе, но и ее гидрофобности. Показано взаимное влияние аминокислоты и минеральных ионов на массоперенос в системе аминокислота/минеральная соль.

2. Установлено влияние типа бокового радикала аминокислоты на длину и наклон участка плато предельного тока вольтамперных характеристик ионообменных мембран в смешанных растворах с минеральной солью.

3. Установлено, что контакт изучаемых анионообменных мембран с ароматическими аминокислотами приводит к характерным структурным изменениям в объеме и на поверхности мембран, найдены условия проведения химической и электрохимической регенерации образцов.

4. Определены рациональные параметры деминерализации растворов ароматических аминокислот методами электродиализа и электродеионизации.

Теоретическая значимость

В работе выявлены новые особенности протекания процесса электродиализа водных растворов минеральных солей и ароматических α -аминокислот с разными боковыми радикалами, установлены закономерности изменения свойств ионообменных мембран в этих условиях.

Практическая значимость

Показана возможность применения электромембранных методов для деминерализации растворов не только алифатических, но и ароматических аминокислот. Найдены параметры проведения деминерализации методами электродиализа и электродеионизации, позволяющие проводить процесс с минимальными потерями аминокислоты, получать продукт высокой степени чистоты, а также осуществлять процесс при оптимальных затратах электроэнергии. Подобраны способы регенерации ионообменных мембран.

Степень достоверности результатов и обоснованности научных положений, выводов и заключений диссертационного исследования

Научные положения и выводы диссертации Хариной А. Ю. основаны на систематических исследованиях, результаты которых сформулированы с использованием совокупности воспроизводимых экспериментальных данных, полученных с применением современных, тщательно апробированных средств и методов исследования (контактно-разностного метода измерения электропроводности, вольтамперометрии и других электрохимических, физико-химических и микроскопических методов измерений). Для обработки результатов применялись общепринятые теоретические подходы, полученные экспериментальные данные согласуются с известными из научной литературы. Все это наряду с апробацией выводов работы на всероссийских и международных конференциях позволяет считать результаты достоверными, а научные положения, выводы и заключения диссертационного исследования вполне обоснованными.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

По содержанию и оформлению работы можно сформулировать следующие вопросы и замечания:

1. В методической части работы не приведены методики определения краевого угла смачивания мембраны, отсутствует и описание метода несимметричной поляризации ионообменных мембран. При описании методики определения электропроводности ионообменных мембран упущены некоторые важные подробности. Так, не указано, каким образом была подготовлена ионообменная мембрана к исследованию; в каком растворе находилась мембрана при измерении электропроводности; не дано обоснование выбора частоты переменного тока при измерении электропроводности.

2. В работе используются ионообменные мембраны, для которых одной из паспортных характеристик является полная обменная емкость, которая и приводится в главе 2 при описании физико-химических свойств применяемых мембран. Однако при обсуждении результатов применительно к сорбции аминокислот автор применяет термин «полная емкость». Какой смысл вкладывает автор в это понятие?

3. Расчет теоретического значения предельной плотности тока в работе проводится по уравнению Левека, в котором фигурирует параметр D , называемый автором как коэффициент диффузии противоиона электролита. Однако в этой формуле используется коэффициент диффузии электролита (С. В. Никоненко и др. «Смысл коэффициента диффузии в уравнении Пирса для расчета предельной плотности тока. Результаты численного анализа». Конденсированные среды и межфазные границы, том 13, № 3, с. 320-326; Сарапулова В. В. и др. «Эволюция электрохимических характеристик мембраны АМХ-Sb после контакта её поверхности с красным вином» Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. №5).

4. Вывод о том, что метод деионизации является более энергосберегающим способом деминерализации растворов аминокислот по сравнению с электродиализом (с. 117) формулируется лишь на основании анализа степени обессоливания для разных процессов при одном и том же значении плотности тока. Данное сравнение следовало бы подтвердить расчетом энергозатрат соответствующих процессов.

5. В диссертации величина теоретически рассчитанной плотности тока обозначается $i_{lim\text{Теор}}$, в то время как при использовании сокращения английского слова «theoretical» следовало бы ввести обозначение $i_{lim\text{ Theor}}$.

6. Встречаются неудачные выражения:

- «Изменение концентрации в водных растворах, происходящее в процессе электродиализа, определялось при $\lambda = 257$ нм для фенилаланина в кюветах с толщиной слоя – 1 см» (с. 55).

- «Интенсивность окраски образующегося соединения иодида оксодимеркураммония $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{I}$ пропорциональна содержанию ионов аммония и определялась на фотоэлектроколориметре при $\lambda = 400$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см с помощью градуировочного графика» (с. 60).

- «...что свидетельствует о снижающем влиянии сорбированной аминокислоты на проводимость мембраны» (с. 123).

Указанные замечания не являются принципиальными, носят рекомендательный характер и не снижают положительную оценку диссертации.

Заключение

Автореферат и публикации автора, в том числе 5 статей в журналах, рекомендуемых ВАК РФ для публикации основных результатов диссертаций, 1 статья в зарубежном журнале Desalination and Water Treatment, индексируемом Scopus и Web of Science, а также 10 тезисов докладов полностью соответствуют основному содержанию диссертации.

Диссертационная работа Хариной Анастасии Юрьевны «Электрохимические характеристики ионообменных мембран при электродиализе раствора ароматическая аминокислота – минеральная соль» выполнена в рамках паспорта специальности 02.00.05 – Электрохимия (пп. 1, 7, 8). С точки зрения актуальности, объема проведенных исследований, научной новизны и практической значимости диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями постановления Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 г. № 335), и может рассматриваться как завершенная научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития электрохимии, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – Электрохимия.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук
(специальность по диплому –
02.00.05 Электрохимия), доцент
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
университет инженерных технологий»,
доцент кафедры неорганической химии
и химической технологии

Козадерова Ольга Анатольевна
29 мая 2017 г.

Почтовый адрес:

394036, г. Воронеж, пр-т Революции, 19

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

Факультет экологии и химической технологии

Тел.: +7(473) 255-38-87

E-mail: kozadereva-olga@mail.ru

