

ОТЗЫВ

официального оппонента профессора кафедры физической химии и хроматографии ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», доктора химических наук, профессора Булановой Анджелы Владимировны по диссертации Бондаревой Ларисы Петровны на тему «Многоионные равновесия и динамика сорбции алифатических аминокислот на комплексообразующих катионообменниках и полиамфолитах», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность выполненного исследования

Исследование сорбции ионообменниками аминокислот из сложных растворов с различным водородным показателем и в присутствии катионов металлов является необходимым для развития научных представлений о поверхностных явлениях в гетерогенных многокомпонентных системах, выяснения механизма связывания БАВ функциональными группами катионообменников. Комплексообразующие ионообменники, слабоосновные катионообменники и полиамфолиты селективные в первую очередь к ионам тяжелых металлов, могут использоваться для разделения бифункциональных соединений, в частности, аминокислот. Выделение целевых компонентов на сорбентах обычно проводят в динамических условиях, что делает необходимым создание модели, учитывающей влияние на процесс как внешней, так и внутренней диффузии, а также особенностей химических равновесий на поверхности.

Полученные результаты могут использоваться для решения важных практических задач в области выделения и очистки биологически активных веществ, разделения катионов металлов и аминокислот, а также в биохимическом синтезе. Использование в качестве сорбентов комплексообразующих ионообменников позволяет расширить область рН и эффективно разделять аминокислоты, как в кислых, так и в щелочных растворах. Кроме того, изменение кислотности может приводить к смене механизма сорбции аминокислот, что позволит применять биполярные соединения в качестве элюентов. Воздействие молекул аминокислоты на структуру ионообменника весьма сложно, что необходимо учитывать при разработке процессов с участием БАВ в различных гомогенных и гетерогенных системах.

Таким образом установление закономерностей распределения алифатических аминокислот и катионов металлов между комплексообразующими ионообменниками и водными растворами различной кислотности для разработки принципов выбора сорбента и условий извлечения целевых компонентов из многокомпонентных растворов определяет актуальность проблемы, решенной в диссертационной работе Л. П. Бондаревой.

Новизна исследования и полученных результатов, степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

В ходе экспериментального и теоретического исследования равновесий в системах комплексообразующие ионообменники - алифатическая аминокислота предложены химические модели сорбционных равновесий в условиях изменения ионных форм аминокислот и комплексообразующих сорбентов. Определены константы сорбционного равновесия, коэффициенты ионного обмена и энтальпии сорбции ионов аминокислот карбоксильными и фосфорнокислыми ионообменниками.

Изучены равновесия в системах комплексообразующие ионообменники - алифатическая аминокислота в присутствии катионов переходных металлов, выявлена общая закономерность распределения бифункциональных соединений и катионов металлов между комплексообразующими ионообменниками и водным раствором.

Усовершенствована модель динамики ионного обмена на основе переноса вещества через границу раздела фаз, учитывающая диффузионные сопротивления в каналах слоя и зернах ионообменника, отработаны режимы выделения и разделения компонентов.

Разработаны подходы к прогнозированию селективного выделения алифатических аминокислот и (или) катионов металлов из многокомпонентных водных растворов в статических и динамических условиях путем варьирования водородного показателя раствора и (или) ионной формы сорбента.

Результаты и выводы, приведенные в диссертационной работе, основаны на большом экспериментальном материале, полученном с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования. Данные статистически обработаны, критически проанализированы и сопоставлены с результатами исследований, опубликованными в отечественных и зарубежных изданиях.

По теме диссертации опубликовано 45 работ: 1 монография, 37 статей в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 7 патентов на изобретения, промежуточные результаты прошли широкую апробацию на всероссийских и международных конференциях.

Значимость для науки и практики результатов диссертации, возможные конкретные пути их использования

Данные, полученные диссертантом, представляют научно-практическую ценность. Предложены и реализованы на практике принципы разделения алифатических аминокислот и катионов металлов из многокомпонентных

водных растворов на комплексообразующих ионообменниках. Разработаны и защищены патентами способы разделения близких по свойствам компонентов, например, алифатических аминокислот на аминофосфоном полиамфолите и ионов переходных металлов элюированием катиона аминокислотой из ионообменника в смешанной форме.

Реализован и защищен патентами способ измерения энтальпии сорбции веществ на калориметрической установке с многоампульным калориметрическим сосудом.

Результаты диссертационной работы используются в учебных курсах, преподаваемых студентам старших курсов в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», а также применены на ОАО «Воронежский экспериментальный комбикормовый завод».

Полученные автором результаты можно использовать в рамках работы профильных кафедр в учреждениях высшего образования, а также в организациях использующих аминокислоты в производственных процессах.

Оценка содержания диссертации

Диссертация построена по традиционному принципу и состоит из введения, главы обзора литературы, шести глав собственных исследований, результатов и выводов, библиографического указателя, включающего 376 отечественных и 108 зарубежных источников. Работа проиллюстрирована 55 таблицами и 137 рисунками.

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, отмечена новизна и практическая значимость полученных результатов, а также изложены положения, выносимые на защиту.

Глава 1 посвящена обзору современного состояния исследований равновесия в системах ионообменник - аминокислота - ионы металла, в области строения и свойства комплексообразующих ионообменников, динамики ионного обмена и калориметрии ионообменных процессов и комплексообразования. Критическая оценка состояния проблемы позволила сформулировать основную цель научных исследований и конкретные задачи для её достижения.

В главе 2 представлена характеристика объектов и методов исследования, приведены методики калориметрических измерений с использованием двух типов калориметров переменной температуры с изотермической оболочкой и дифференциального теплопроводящего микрокалориметра, спектроскопии в инфракрасном и ультрафиолетовом диапазоне, дифференциального термического анализа и других физико-химических измерений и способов обработки экспериментальных результатов.

Глава 3 посвящена результатам исследования равновесия в системах комплексообразующий катионит - алифатическая аминокислота, описаны закономерности сорбции на карбоксильных (КБ-2 и КБ-4) и фосфорнокислых (КРФ-5п и КФ-7) катионитах в протонированной и депротонированной формах алифатических аминокислот из растворов с различным водородным показателем. Описаны закономерности влияния марки и ионной формы сорбента, рН раствора на сорбционное равновесие.

Глава 4 посвящена результатам исследования равновесия в системе к полиамфолит (АНКБ-35 и Purolite S950) - алифатическая аминокислота и описанию закономерностей влияния водородного показателя и гидрофобности аминокислот на сорбционные характеристики и природу образующихся соединений.

В главе 5 приведены результаты исследования равновесия в системе комплексообразующий ионит в металлической форме - алифатическая аминокислота и закономерности распределения алифатических аминокислот и катионов меди (II) и никеля (II) между сорбентом и водным раствором с различным рН.

В главе 6 определена роль растворителя в образовании сорбционных центров в бифункциональных ионообменниках (АНКБ-35 и Purolite S950) в различных ионных формах.

Глава 7 посвящена результатам исследования сорбции и разделения компонентов на комплексообразующих ионитах в динамических условиях, описана математическая модель динамики сорбции индивидуальных компонентов на полиамфолите Purolite S950, предложен алгоритм прогнозирования выделения аминокислот и катионов металлов из многокомпонентных растворов и результаты ионообменного разделения двух компонентов на комплексообразующих ионообменниках.

В Приложении вынесены серийные экспериментальные результаты и их обработка, а также акт внедрения.

Вопросы и замечания:

1. На стр. 112 написано, что в работе использовано «...уравнение ионного обмена, предложенное Ю.А. Кокотовым, представляет собой вид классического уравнения ионного обмена Никольского...», в чем отличие этих уравнений и с какой целью применялось уравнение Кокотова? Кроме того аппроксимация линейного уравнения Кокотова на ось ординат позволяет определить сорбционную ёмкость, по данным приведенным в работе левая прямая уходит в отрицательные значения, необходимо пояснить полученные результаты.

2. На рис. 3.17, 3.18 и 3.20 показана зависимость коэффициентов распределения аминокислот между карбоксильными ионообменниками и водными растворами с различным рН. Как определялись данные равновесные характеристики и зависят ли они от степени заполнения ионообменника аминокислотой?
3. На стр. 280 и далее описана сорбция комплексных соединений валина с никелем и медью из раствора с рН 11 на АНКБ-35, но не изучена сорбция при других рН. Можно ли распространить полученные результаты на системы с другим водородным показателем, не будет ли происходить разрушение комплексных соединений ионообменником?
4. На стр. 324-325 указывается, что «для описания динамики ионного обмена в неподвижном слое ионообменника выбрана модель переноса компонента через фазовую границу. Поскольку концентрация обменивающихся ионов в различных сечениях слоя неодинакова: участки у входа в колонну работают во внутридиффузионном режиме, при удалении от входа соотношение вклада внешней и внутренней диффузии становится иное...» Однако однозначного определения лимитирующих стадий сорбции в работе не приведено.
5. По каким критериям выбиралась модель одномерного капиллярного течения для описания внешней диффузии компонентов и насколько ее применение эффективно?
6. В главе 7.2 приведены выходные кривые сорбции аминокислот на Purolite S950 при различных скоростях пропускания и концентрации исходных растворов, однако не указаны параметры колонки и слоя ионита.

Указанные замечания не принципиальны, а вопросы носят уточняющий характер и не снижают ценности и актуальности работы.

Соответствие содержания автореферата основным положениям и выводам диссертации

Содержание автореферата полностью соответствует и отражает основные положения и выводы диссертации, также как и диссертационная работа Бондаревой Ларисы Петровны, полностью соответствует паспорту специальности 02.00.04 - физическая химия.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней

Диссертационная работа Бондаревой Ларисы Петровны на тему «Многионные равновесия и динамика сорбции алифатических аминокислот на комплексообразующих катионообменниках и полиамфолитах», представлен-

ная на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, является завершенной научной квалификационной работой, в которой содержится решение важной проблемы современной физической химии по установлению закономерностей сорбции органических соединений на комплексообразующих ионообменниках с целью оптимизации условий извлечения и разделения целевых компонентов из многокомпонентных растворов.

По актуальности, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов диссертационная работа Бондаревой Ларисы Петровны соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям, установленным п. 9, 10 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (п. 9 в редакции Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 N 335), а её автор Бондарева Лариса Петровна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.


Официальный оппонент

профессор кафедры физической химии
и хроматографии Федерального государственного
автономного образовательного учреждения
высшего образования «Самарский национальный
исследовательский университет
имени академика С.П. Королева»,

доктор химических наук, специальность

02.00.20 - хроматография

профессор

 Буланова Анджела Владимировна

443086 г. Самара, ул. Московское шоссе, д. 34

тел. (846) 334-54-47,

e-mail: av.bul@yandex.ru

Подпись официального оппонента доктора химических наук, профессора
Булановой Анджелы Владимировны заверяю

Ученый секретарь
университета

2 июня 2017 года.



 Кузьмичев Венедикт Степанович