

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по НИР  
ФГБОУ ВО «Саратовский  
национальный исследовательский  
государственный университет  
имени Н. Г. Чернышевского»  
д. ф.-м. н., профессор

  
Короновский А. А.

« 9 » июня 2017 г.

### ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

о диссертационной работе Бондаревой Ларисы Петровны на тему  
**«Многоионные равновесия и динамика сорбции алифатических аминокислот  
на комплексообразующих катионообменниках и полиамфолитах»**,  
представленной на соискание учёной степени доктора химических наук  
по специальности 02.00.04 — Физическая химия.

**Актуальность темы диссертации.** Диссертационная работа Бондаревой Ларисы Петровны посвящена выявлению физико-химических особенностей и установлению закономерностей сорбции алифатических аминокислот на комплексообразующих ионообменниках из водных сред, обусловленных изменением водородного показателя и ионной формы сорбента, как научной основы выбора сорбента и оптимизации условий извлечения целевых компонентов из многокомпонентных растворов.

Решение такой сложной фундаментальной физико-химической проблемы требует, во-первых, разработки научных представлений о химическом равновесии в гетерогенных многокомпонентных системах с участием синтетических ионообменников, биологически активных веществ (БАВ) и катионов металлов, поскольку не решены вопросы взаимовлияния органических и неорганических ионов при конкурентной сорбции на полимерных материалах, а также отсутствует общепринятая теория ионного обмена органических соединений. Во-вторых, требуется дальнейшее развитие математического описания динамики сорбции аминокислот с использованием модели переноса вещества через границу раздела фаз, учитывающей диффузионные сопротивления в каналах слоя и зернах ионообменника, и установление условий и режимов выделения и разделения компонентов. В этом несомненное теоретическое значение данного исследования.

С практической точки зрения полученные результаты по сорбции индивидуальных компонентов в статических и динамических условиях позволят сформулировать и реализовать на практике физико-химические принципы разделения алифатических аминокислот и катионов металлов из многокомпонентных водных растворов на комплексообразующих ионообменниках варьированием рН внешнего раствора или ионной формы сорбента.

В связи с этим, тема диссертационной работы Л. П. Бондаревой является *актуальной* для решения фундаментальных проблем физической химии поверхностных явлений, имеющих значение для развития теории сорбции органических соединений полимерными синтетическими ионообменниками.

**Структура диссертационной работы.** Диссертационная работа Л. П. Бондаревой, выполненная в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», по содержанию и структуре полностью отвечает требованиям научно-квалификационной работы на соискание ученой степени доктора химических наук. Она изложена на 415 страницах и содержит 137 рисунков, 55 таблиц, состоит из введения, семи глав, выводов и списка литературы, содержащего 484 наименований и приложения.

Во **введении** автор аргументировано формулирует обязательные положения по актуальности, научной новизне, теоретическому и практическому значению работы, определяет цель исследования и задачи, решение которых позволяет достигнуть поставленной цели.

В **первой главе** представлен анализ и обобщение результатов приведенных в литературе исследований по взаимодействию алифатических аминокислот с ионообменниками в различных ионных формах, рассмотрены современные подходы к описанию равновесия и динамики ионообменных процессов БАВ.

Критический анализ литературы позволил провести корректировку направления исследования, формулирование основной цели и конкретных задач для её достижения.

Во **второй главе** описаны объекты и методы исследования, используемые в работе. В качестве сорбентов выбраны моно- и бифункциональные ионообменники, имеющие зависимость сорбционных характеристик от рН среды: слабоосновные карбоксильные катионообменники – КБ-2, КБ-4 и полиамфолит – АНКБ-35; среднеосновные фосфорнокислые катионообменники – КРФ-5п, КФ-7 и полиамфолит Purolite S950. В качестве сорбтивов использованы алифатические аминокислоты с карбоксильной и аминной группами у одного атома углерода: глицин, L,D-валин,  $\alpha$ -аланин, L,D-метионин.

Для определения тепловых эффектов применены два типа калориметрических установок: оригинальный герметичный жидкостный многоампульный ка-

лориметр, работающий в изопериболическом режиме, который удобен для изучения сорбционных процессов, продолжительностью не более 1,5 ч; дифференциальный теплопроводящий калориметр МИД-200, пригодный для более длительных процессов.

Сорбционные равновесия изучали методом переменных концентраций в широком интервале водородного показателя растворов (рН 1,5 – 12,0) на ионообменниках в различных формах. Количественное описание равновесия проводили с использованием феноменологических моделей сорбции и уравнений ионного обмена. Природу образующихся в фазе сорбента соединений устанавливали по данным инфракрасной (ИК) спектроскопии. Равновесия в растворах изучали спектрофотометрическим и потенциометрическим методами. Константы устойчивости комплексов рассчитывали методом изомолярных отношений и модифицированным методом Бьеррума. Дегидратацию ионообменника исследовали методом термического анализа. Сорбцию в динамических условиях изучали на экспериментальной установке с неподвижной загрузкой ионообменника объемом до 0,4 дм<sup>3</sup>, противоточной подачей очищаемого и регенерирующего растворов. Экспериментальные данные обрабатывали с использованием стандартных статистических методов по критерию Стьюдента с доверительной вероятностью 0,95.

**В третьей главе** излагаются результаты исследования равновесий комплексообразующих катионообменников с алифатическими аминокислотами в водных растворах различной кислотности.

Определены тепловые эффекты сорбции аминокислот карбоксильными катионообменниками, которые невелики если ионный обмен не сопровождается дополнительными взаимодействиями.

Выявлено существенное влияние рН на распределение алифатических аминокислот ( $K_d = c_r / c_s$ ) между карбоксильными катионообменниками и водным раствором, что позволяет варьированием кислотности разделить смесь аминокислот, катионов металлов или аминокислот с катионами металлов на ионообменнике на стадии сорбции или элюирования.

Определены равновесные характеристики сорбции метионина на фосфорнокислых ионообменниках КРФ-5п и КФ-7 из растворов с различным водородным показателем.

**В четвертой главе** излагаются результаты исследования равновесия в системе «полиамфолит – алифатическая аминокислота» в водных растворах с различным водородным показателем. Особенности сорбции на полиамфолитах обусловлены образованием более устойчивых, чем на катионообменниках, координационных центров за счет формирования циклических структур.

Изучено взаимодействие глицина, L,D-метионина и валина с иминокарбоксильным ионообменником АНКБ-35.

Изучено взаимодействие глицина и  $\alpha$ -аланина с аминофосфоновым ионообменником Purolite S950.

**В пятой главе** излагаются закономерности распределения алифатических аминокислот и катионов металлов между комплексообразующим ионообменником и водным раствором. Сложность системы «комплексообразующий ионообменник – аминокислота – катионы переходного металла» заключается в том, что кроме сорбционных и кислотно-основных равновесий в сорбенте и равновесном водном растворе могут образовываться комплексные соединения.

Изучено взаимодействие глицина и метионина с медной формой карбоксильных катионообменников.

При изучении взаимодействия метионина с медной и никелевой формами фосфорнокислых катионообменников установлено, что сорбция аниона метионина на КРФ-5п( $\text{Cu}^{2+}$ ) и КФ-7( $\text{Cu}^{2+}$ ) приводит к разрушению ионитного комплекса более активным лигандом и выделению катионов меди (II) из ионообменника в раствор.

**В шестой главе** описана роль растворителя в образовании сорбционных центров в комплексообразующих ионообменниках. Для моделирования процессов выделения целевых компонентов из водных растворов необходимо знать не только их характеристики поглощения, но и количество и форму сорбированной воды в ионообменнике, поскольку растворитель непосредственно участвует во внешнем и внутреннем транспорте ионов.

**В седьмой главе** представлены результаты исследования сорбции и разделения компонентов на комплексообразующих ионообменниках в динамических условиях. Многостадийный гетерогенный процесс ионного обмена включает транспорт ионов сорбтива в жидкой фазе к поверхности зерна и удаление от нее десорбируемых ионов, межфазный перенос, закрепление сорбата и диффузию сорбируемых и десорбируемых ионов внутри зерна.

Проведено математическое описание динамики ионного обмена на неподвижном слое сорбента. В работе усовершенствован метод расчета динамики ионообменных процессов в колонне с неподвижным слоем сорбента, основанный на модели Томаса, в которой уравнение материального баланса дополняется уравнением кинетики.

**Новизна полученных результатов.** В целом, научная ценность полученных соискателем результатов состоит в существенном развитии фундаментальных научных знаний физической химии поверхностных явлений, имеющих значение для развития теории сорбции органических соединений полимерными синтетическими ионообменниками. К наиболее важным результатам работы, характеризующим ее научную новизну, следует отнести следующие:

1. На основе детального изучения влияния водородного показателя среды на природу и характеристики сорбции алифатических аминокислот комплексообразующими ионообменниками предложены схемы гетерогенных равновесий в системе, учитывающие изменения как ионных форм аминокислот, так и функциональных групп карбоксильных и фосфорнокислых сорбентов. Показано, что первичными сорбционными центрами ионообменников являются их функциональные группы, обладающие равной энергией, а вторичными – поглощенные аминокислоты, принимающие участие в межчастичных взаимодействиях с переносом протона в фазе ионообменника. Установлено изменение сродства ионов аминокислот при переходе от монофункциональных к функциональным ионообменникам, определены вклады ионообменных и необменных составляющих сорбции и характеристики поглощения моноионных форм аминокислот.

2. Разработан способ прецизионного определения энтальпии сорбции веществ из растворов с применением установки, работающей в изопериболическом режиме по схеме герметичного жидкостного калориметра. Принципиальным отличием предложенного способа является использование многоампульной ячейки для измерений серии тепловых эффектов процесса постадийного насыщения ионообменника сорбентом без перезагрузки и термостатирования калориметрической установки, а также наличие объединенной цифровой автоматизированной схемы измерения температуры и калибровки калориметра.

3. Определены интегральные и дифференциальные энтальпии сорбции ионов глицина, L,D-метионина и L,D-валина карбоксильными и фосфорнокислыми ионообменниками. Установлены симбатные зависимости энтальпий сорбции аминокислот и коэффициентов сорбционного равновесия от водородного показателя раствора и степени заполнения комплексообразующего ионообменника аминокислотой, обоснован энтальпийный характер поглощения алифатических аминокислот изученными ионообменниками.

4. Выявлено, что водородный показатель среды определяет природу взаимодействия между сорбтивом и ионообменником: возможно как разрушение ионитного комплекса с элюированием катиона в раствор, так и образование смешаннолигандных комплексов в фазе сорбента при благоприятном сочетании констант устойчивости комплексов обменивающихся лигандов и наличии координационно-ненасыщенной формы ионообменника.

5. Выявлена роль воды в образовании сорбционных центров в фазе полиамфолитов, определены термодинамические характеристики гидратации ионообменников в различных ионных формах. Доказано, что форма комплексообразующего ионообменника оказывает влияние как на величину общей гидратации, так и на распределение трех типов энергетически неравноценной воды.

6. Усовершенствована модель Томаса для описания динамики сорбции аминокислот на макропористых полиамфолитах, учитывающая влияние диффузионных сопротивлений в каналах слоя и зернах ионообменника и нелинейный характер зависимости равновесных концентраций компонентов в растворе и фазе сорбента.

7. На основе развитых в работе представлений о сорбции алифатических аминокислот на комплексообразующих катионообменниках и полиамфолитах предложено кинетическое уравнение, адекватно описывающее зависимость степени извлечения компонента от продолжительности контакта раствора со слоем макропористого ионообменника в колонне с неподвижной загрузкой сорбента и циркулирующим раствором, учитывающее изменения коэффициентов диффузии сорбтивов в гранулах сорбента в различных ионных формах.

### **Практическая значимость результатов исследования.**

1. Данные по сорбции индивидуальных компонентов в статических и динамических условиях позволили сформулировать и реализовать на практике физико-химические принципы разделения алифатических аминокислот и катионов металлов из многокомпонентных водных растворов на комплексообразующих ионообменниках варьированием рН внешнего раствора или ионной формы сорбента. В частности, разработаны и защищены патентами РФ два способа разделения близких по свойствам компонентов на экспериментальной установке с неподвижной загрузкой сорбента:

- алифатических аминокислот, сорбцией из раствора на неподвижной фазе аминофосфонового полиамфолита, основанный на различии их коэффициентов диффузии и обмена;
- катионов переходных металлов, элюированием катиона аминокислотой из ионообменника в смешанной форме, основанный на различии констант устойчивости комплексов с сорбентом и низкомолекулярным лигандом.

2. Предложен, реализован и защищен четырьмя патентами РФ способ измерения энтальпии сорбции веществ из растворов при однократном снаряжении ячейки на калориметрической установке переменной температуры с изотермической оболочкой и цифровой автоматизированной схемой тепловой калибровки и измерения температуры.

**Достоверность** полученных результатов и обоснованность сделанных выводов обеспечивается использованием комплекса современных физических и химических методов исследования, математического моделирования и теоретического анализа.

Результаты диссертационной работы используются в учебных курсах «Промышленная и препаративная сорбция», «Дисперсные системы и структурообразование», читаемых для студентов старших курсов в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий», а также применены в технологии производства премиксов с микроэлементами на ОАО «Воронежский экспериментальный комбикормовый завод».

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования в академических институтах: Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институте геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Институте элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова РАН, Институте высокомолекулярных соединений РАН и в высших учебных заведениях: Воронежском государственном университете, Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова, Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева, Саратовском национальном исследовательском государственном университете имени Н. Г. Чернышевского, Уральском федеральном университете имени первого президента России Б. Н. Ельцина, Национальном исследовательском Томском государственном университете, Кубанском государственном университете.

Результаты исследования хорошо опубликованы и прошли всестороннюю апробацию: опубликованы 1 монография, 33 статьи в журналах, включенных в перечень ВАК РФ для опубликования основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук, 4 статьи в рецензируемых научных журналах, 7 патентов РФ на изобретения. Автореферат диссертации адекватно отражает содержание диссертационной работы.

Принципиальных замечаний нет. Однако при чтении диссертации возникают некоторые вопросы, замечания и пожелания:

1. Для решения поставленных задач - выявления различий в природе сорбционных взаимодействий ионов алифатических аминокислот с комплексообразующими катионообменниками и полиамфолитами- автор подобрал целый ряд коммерческих сорбентов: карбоксильные и фосфорнокислые катионообменники, из полиамфолитов – иминокарбоксильный и аминокислотный. Как показывают результаты исследования, выбор был сделан в основном правильный, поскольку позволил автору проанализировать большой спектр взаимодействий исследуемых аминокислот с выбранными сорбентами и сделать определенные выводы о природе этих взаимодействий. Однако без специальной обработки используемых ионообменников (кондиционирования, регенерации и перевода в моноионную форму полиамфолитов) не удалось бы автору получить

воспроизводимые результаты. Вопрос следующий. Можно ли на основании полученных результатов сформулировать критерии (научные основы) подбора сорбентов для извлечения целевых компонентов из многокомпонентных растворов? (Последнее заявлено в целях работы).

2. При модернизировании модели Томаса для описания динамики сорбции аминокислот на макропористых полиамфолитах концентрация ионов на поверхности зерна ( $c_s^{нов}$ ) определялась по уравнению (7.21) с использованием коэффициента массоотдачи в твердой фазе ( $\beta_T$ ), для вычисления которого по уравнению (7.16) необходим коэффициент диффузии ионов в зернах ионообменника ( $D_{ТВ}$ ). Непонятна роль твердофазной диффузии ионов в зернах ионообменника на процесс их сорбции. Более важным, на наш взгляд, в этом процессе является пористая структура сорбента, его величина удельной поверхности и величина эффективного коэффициента диффузии по жидкой фазе в порах сорбента.

3. Также не понятно, почему автор отказался от определения стандартного набора физико-химических параметров исследуемых сорбентов: величины удельной поверхности, распределения пор по радиусам и т.п., а ограничился редко используемыми, мало информативными показателями: удельное число зерен ионообменника, средние радиусы зерен ионообменника, порозность? Тем более, что современные методы определения структуры сорбентов не являются дефицитными.

Отмеченные недостатки и замечания не снижают общей теоретической и практической значимости выполненных Л. П. Бондаревой исследований.

Таким образом, диссертационная работа Бондаревой Ларисы Петровны на тему «Многоионные равновесия и динамика сорбции алифатических аминокислот на комплексообразующих катионообменниках и полиамфолитах» по объему выполненных исследований, актуальности, научной новизне и практической значимости полностью соответствует требованиям пп. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в области физической химии поверхностных явлений, имеющих значение для развития теории сорбции органических соединений полимерными синтетическими ионообменниками, а её автор, Бондарева Л. П., заслуживает присуждения искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.



