

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

ШОЛОХОВОЙ Анастасии Юрьевны

«Физико-химические особенности сорбции ванилина высокоосновными анионообменниками», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность темы работы

В диссертационной работе А.Ю. Шолоховой выполнено физико-химическое исследование по извлечению ванилина из водных растворов, затрагивающее проблему производства ванилина. Известно, что единственное собственное производство ванилина в РФ было остановлено в 1990-х годах и в настоящее время ванилин импортируется (ведущими производителями являются Китай, Франция и Норвегия). В связи с такой ситуацией в РФ поставлена задача по созданию собственного производства ванилина. В научной группе в Воронежском государственном университете, в которой выполнена настоящая диссертация, имеется большой опыт в области процессов извлечения таких соединений класса альдегидов, как формальдегид (метаналь), ацетальдегид (этаналь) и др. из водных растворов. Поэтому предпринятое в диссертации исследование физико-химических закономерностей сорбции ванилина, также относящегося к классу альдегидов, высокоосновными анионитами является **актуальной** и существенно пополняет знания в области физической химии сорбционных систем и сорбционных методов извлечения органических веществ из растворов. Полученные результаты, безусловно, будут важны специалистам, вовлеченным в разработку технологии производства ванилина.

Актуальность темы данной работы подтверждается поддержкой Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №13-08-97565р_центр_a, №14-08-31731 мол_a).

Структура диссертации

Диссертация А.Ю. Шолоховой состоит из введения, пяти глав, выводов и списка использованных литературных источников из 161 наименования. Материал диссертации изложен на 143 страницах машинописного текста, включает 46 рисунков и 25 таблиц. В диссертации приведен список обозначений и сокращений. К этому важно добавить, что исследование хорошо спланировано и затрагивает основные важные моменты исследования сорбционных систем.

Во **введении** сформулированы цель и предмет исследования, отражена актуальность тематики, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, основные положения, выносимые на защиту, а также кратко охарактеризована структура работы.

Глава 1 содержит обзор работ по теме диссертации; рассмотрены основные способы, применяющиеся и предлагавшиеся для извлечения ароматических альдегидов из растворов, равновесные и кинетические характеристики процессов сорбции ванилина и других ароматических альдегидов полимерными сорбентами, механизмы взаимодействий в системе анионообменный материал – раствор органического вещества.

В главе 2 охарактеризованы исследуемые в диссертации сорбенты и вещества, изложены методики экспериментального исследования.

В главе 3 приведены и обсуждены результаты экспериментального исследования сорбции ванилина, а также некоторых других гидроксibenзальдегидов (4-гидроксibenзальдегид (ПГБА), 1-гидрокси-2-метоксибензол (гваякол)) и фенола тремя образцами высокоосновных анионообменников на основе полистиролдивинилбензольной матрицы и неионогенным полистирольным сверхсшитым сорбентом. Обсуждены механизмы процессов при сорбции этих веществ высокоосновными анионитами.

В главе 4 приведены и обсуждены результаты экспериментального исследования кинетики сорбции ванилина и других гидроксibenзальдегидов и фенола на исследованных сорбентах, изучены лимитирующие стадии.

В главе 5 экспериментально изучены динамика сорбции гидроксibenзальдегидов и фенола в колонках, а также возможности вытеснения ванилина из сорбентов с использованием различных по химическому составу растворов.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, их новизна и область приложений

Обоснованность результатов, полученных соискателем, основывается на корректности экспериментальных методик, использованных в работе, согласованности данных эксперимента с современными теоретическими представлениями и строгих научных выводах.

Достоверность экспериментальных данных обеспечивается использованием современных средств и методик проведения исследований. Теоретические положения основываются на известных достижениях фундаментальных и прикладных научных дисциплин: химии, физике и математики. Полученные результаты согласуются с данными других авторов и с современными математическими моделями явлений в сорбционных и ионообменных системах.

Научная новизна.

В работе получен ряд новых результатов, которые в целом правильно отмечены и в тексте самой диссертации, и в автореферате. Среди них можно особо подчеркнуть следующие.

1. Показана высокая сорбционная способность макропористых высокоосновных анионообменников по отношению к ванилину и другим гидроксibenзальдегидам. Доказано, что селективность обусловлена тем, что при взаимодействии гидроксibenзальдегида с анионитом гидроксил-ионы фиксированных четвертичных аммонийных групп связываются с протонами фенольных групп сорбируемого соединения с образованием воды, а образующиеся из гидроксibenзальдегида анионы присоединяются к фиксированным группам. Показано, что наряду с этим вклад в полную емкость анионообменников вносит физическая сорбция, наличие которой приводит к тому, что изотермы сорбции фенольных соединений анионообменным материалом имеют полимолекулярный характер. Наиболее высокой сорбционной емкостью по отношению к ванилину в расчете на единицу массы обладает анионит с низким содержанием сшивающего агента (дивинилбензола).
2. Показана высокая скорость при сорбции ванилина и других гидроксibenзальдегидов на макропористых высокоосновных анионообменниках. Доказано, что скоростьюопределяющей стадией является внешняя диффузия. Важным результатом является то, что по скорости сорбции гидроксibenзальдегидов высокоосновные анионообменники превосходят сорбент неионогенного типа на основе сверхсшитого полистирола.
3. Показано, что сорбция гидроксibenзальдегидов высокоосновными анионообменниками в колонках протекает с резкими сорбционными границами, обеспечивающими высокую степень очистки значительных объемов растворов и высокую степень извлечения из растворов. Важным в практическом отношении результатом является то, что объемы растворов, очищаемых в колонне с гелевым анионообменником, оказываются выше, чем на колоннах того же объема с макропористыми анионообменниками, что связано с более низкой степенью набухания первого.
4. Показано, что эффективная полная десорбция гидроксibenзальдегидов из высокоосновных анионообменников достигается достаточно малыми объемами HCl или NaCl и для повторного использования анионита требуется его регенерация – перевод в гидроксильную ионную форму.
5. Показано, что при сорбции ванилина из растворов в колоннах высокой емкостью в расчете на единицу объема колонны обладает неионогенный сверхсшитый полистирольный сорбент. При этом эффективная десорбция ванилина достигается водой.

Практическая значимость

В работе показана высокая эффективность высокоосновных анионообменников, как гелевых, так и макропористых, при сорбции ванилина и других гидроксibenзальдегдов. Высокая эффективность выражается в высоких сорбционных емкостях, высокой скорости сорбции, резких сорбционных фронтах при сорбции в колоннах, эффективной десорбции растворами соляной кислоты или хлорида натрия, возможности многократного применения анионообменника при извлечении ванилина с полной регенерацией сорбента. Полученные данные имеют очевидную практическую значимость для организаций, вовлеченных в разработку процессов извлечения ванилина из технологических растворов при его химическом или микробиологическом синтезе.

Текст диссертации и автореферат написаны хорошим литературным языком, хорошо оформлен.

Замечания по диссертационной работе

1. Вызывает вопрос трактовка механизма сорбции гидроксibenзальдегидов, представленного в диссертации схемами 2 и 3 на стр. 79 - 80 и словами «по механизму ионного обмена ванилат-ионов, образовавшегося в щелочной среде внутреннего раствора анионообменника». Дело в том, что щелочная среда внутри ионообменника может быть вызвана или гидроксил ионами, компенсирующими положительный заряд четвертичных аммонийных оснований, или необменно сорбированной щелочью (например, NaOH). Если верно то, что после регенерации ионита он был очень тщательно отмыт от щелочи, тогда схемы 2 и 3 сводятся к схеме 1. Если же все-таки допускается, что в ионообменнике остается какое-то количество NaOH, тогда это надо было указать при обсуждении схемы 2. На то, что все-таки в анионите остается некоторое остаточное содержание щелочи после его регенерации и отмывки водой, в диссертации же и сказано далее в главе 5 на стр. 107.
2. Возможна путаница в размерностях на стр. 72 и далее. Хотя в тексте указано, что равновесная концентрация сорбата в растворе измеряется в моль/дм³, на самом деле, по-видимому, значения «константы Ленгмюра» в диссертации рассчитывались с учетом значений концентраций в растворе, измеряемых в ммоль/дм³. Далее же при расчете термодинамических величин константа Ленгмюра, по-видимому, пересчитывалась с учетом значений концентраций в растворе, измеряемых в моль/дм³. Все это было бы необходимо четко изложить в тексте.

3. Вызывает вопросы объяснение на стр. 87: «коэффициенты распределения резко снижаются с ростом концентрации внешнего раствора, что свидетельствует о стерических затруднениях при поглощении достаточно крупных молекул рассматриваемых соединений из более концентрированных растворов». При этом не упомянуто, что даже в области выполнения уравнения Ленгмюра коэффициент распределения должен уменьшаться с ростом концентрации. Запишем уравнение Ленгмюра в том виде, как оно приведено в диссертации на стр. 26: $Q = Q_{max} \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c}$. Поделив на собственный объем сорбента правую и левую части, перейдем к концентрациям в нем и далее выразим коэффициент распределения $K_d = \frac{\bar{c}}{c} = \frac{\bar{c}_{max} \cdot K}{1 + K \cdot c}$. Видим, что при увеличении концентрации равновесного раствора коэффициент распределения должен уменьшаться.
4. Вызывает недоумение то, что из данных статического кинетического эксперимента определяли коэффициенты внутренней диффузии с использованием математического решения для сферической частицы при постоянной внешней концентрации сорбата и отсутствия влияния внешней диффузии. В диссертации же, в статическом эксперименте, как следует из приведенной методики, постоянства концентрации не могло быть. Кроме того, в диссертации было показано, что лимитирующей стадией является именно внешняя диффузия и никакие меры для устранения этого влияния не предпринимались (можно было бы попытаться использовать метод тонкого слоя).

Заключение

Указанные замечания не умаляют достоинств диссертационной работы А.Ю. Шолоховой, выполненной ею на высоком научном уровне. Считаю, что диссертационная работа А.Ю. Шолоховой является оригинальным и законченным научно-квалификационным исследованием, вносящим значимый вклад в развитие знаний в области физической химии сорбционных процессов. Проведенные в диссертации исследования и полученные результаты имеют существенное значение как для фундаментальных, так и прикладных аспектов процессов сорбции и разделения, имеющих широкие практические приложения.

Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованны.

Диссертационная работа Шолоховой А.Ю. «Физико-химические особенности сорбции ванилина высокоосновными анионообменниками» соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия (пп. 2, 3, 4, 10).

Работа базируется на достаточном числе исходных данных, примеров и расчетов. Она грамотно написана и аккуратно оформлена. По каждой главе и работе в целом сделаны заключения и выводы.

Автореферат и публикации автора, в том числе 5 статей в журналах, рекомендуемых ВАК для публикации основных результатов диссертаций, из них две в «Журнале физической химии», и 11 тезисов докладов конференций, полностью соответствуют основному содержанию диссертации.

Оппонируемая диссертационная работа отвечает критериям пп. 9-11,13,14 «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), а ее автор ШОЛОХОВА Анастасия Юрьевна, заслуживает присуждения искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент

Доктор химических наук (02.00.04 - физическая химия), профессор
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
старший научный сотрудник кафедры физической химии
Иванов Владимир Александрович

В. Иванов
16.11.2018.

Почтовый адрес:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр.3

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Химический факультет

Тел.: +7 495 939. *3459*

E-mail: ivanov@phys.chem.msu.ru

Подпись официального оппонента Иванова В.А. заверяю

И.о. декана химического факультета

МГУ имени М.В. Ломоносова,

чл.-корр. РАН, профессор

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»



С.Н. Калмыков