

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию
Сарапуловой Вероники Владимировны

«ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ АМФОЛИТОВ НА ТРАНСПОРТНЫЕ И
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В
МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ВИНА» на соискание ученой степени кандидата химических
наук по специальности 02.00.05-электрохимия

Актуальность темы. Эффективность извлечения ценных компонентов из сточных вод гальванических и металлургических производств, а также продуктов биологической переработки биомассы, возможность безреагентной стабилизации и кондиционирования питьевой воды, вина, соков, молочных продуктов и др. во многом определяются процессами фракционирования, конверсии и концентрирования амфолитов – веществ, химическое строение и электрический заряд которых зависят от pH среды. Применение для этих целей ионообменных мембран в составе электродиализных, диализных, электрофоретических модулей или гибридных мембранных реакторов является особенно привлекательным, так как позволяет использовать не только различие в подвижности частиц, но и в знаке и величине их электрического заряда. Широкое внедрение таких технологий сдерживается из-за недостаточно полного понимания механизмов переноса амфолитов и их соединений в условиях протекания в мембранной системе постоянного электрического тока, а также влияния амфолитов на транспортные и электрохимические характеристики ионообменных мембран. Перечисленные проблемы являются предметом исследования в данной диссертационной работе. Поэтому ее актуальность не вызывает сомнений.

Научная новизна диссертационной работы Сарапуловой В.В. заключается в комплексном подходе к изучению процессов переноса в многокомпонентных амфолит содержащих системах, которыми являются модельные растворы вина. Впервые получены прямые экспериментальные доказательства увеличения pH внутреннего порового раствора гомогенных анионообменных мембран по сравнению с pH внешнего раствора электролита. Показано, что это увеличение может привести не только к изменению величины, но и знака заряда амфолита при переходе его из внешнего раствора во внутренний раствор мембран. Установлено, что одной из причин увеличения диффузионной проницаемости анионообменных мембран является увеличение пористости и эффективных радиусов их пор при длительном контакте с растворами сильно гидратированных амфолитов. Показано, что адсорбция антоцианов и их соединений с танинами поверхностью мембран может приводить к ослаблению генерации H^+ , OH^- ионов на границе мембрана/раствор. При длительном пребывании мембран в вине и его модельных растворах причиной интенсификации этой реакции является появления на границе мембрана/раствор каталитически активных фосфорнокислотных групп биологического происхождения вследствие биообрастания поверхности.

Теоретическая значимость работы.

Впервые представлено теоретическое обоснование и получены прямые экспериментальные доказательства увеличения pH гелевой фазы гомогенных АОМ в растворах амфолитов по сравнению с растворами сильных электролитов (NaCl) и рассмотрены следствия этого явления: обогащение внутреннего раствора АОМ многозарядными анионами амфолитов или изменение знака их заряда по сравнению с внешним раствором; увеличение удельной электропроводности АОМ с разбавлением

внешнего раствора.

Практическая значимость работы заключается в разработке методики цветовой индикации pH внутреннего раствора ионообменных материалов. Весьма остроумным представляется использование в качестве индикатора антоцианов, которые обеспечивают цветные переходы в широком диапазоне pH. Этот простой и информативный метод можно будет использовать в дальнейших исследованиях. Еще одним важным для практики результатом является обнаруженная в результате проведенных исследований возможность регенерации анионообменных мембран после их контакта с вином с использованием растворов NaCl. Есть основания полагать, что такая регенерация будет более дешевой и нанесет меньший вред окружающей среде по сравнению с кислотной или щелочной регенерацией, которые применяются в настоящее время в пищевой промышленности.

Достоверность представленных в диссертационной работе данных обеспечивается применением современного оборудования и взаимодополняющих методов исследования, соответствием полученных данных результатам, представленным в литературных источниках, а также основательной апробацией результатов работы на многочисленных научных конференциях и опубликованием основных положений диссертационной работы в авторитетных научных журналах.

Основные результаты исследования.

Во введении четко определены цели и задачи исследования, научная новизна и их практическая значимость. Из них следует, что работа имеет необходимое для диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук содержание.

Обзор литературы, изложенный *в первой главе*, посвящен современным приложениям мембранных, и в частности, электромембранных технологий для переработки амфолит содержащих растворов. Особое внимание уделено коррекции pH и тартратной стабилизации вина методом электродиализа. Подробно проанализирован компонентный состав вина, выделены те компоненты, которые могут влиять на структуру ионообменных мембран и их характеристики. Приведен обзор известных механизмов отравления инертных и функционализированных мембран. Обзор литературы написан грамотно, материал изложен логично. На основе проведенного анализа сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

Во второй главе всесторонне описаны объекты исследований и обоснован их выбор, а также изложены методики проведенных экспериментов и способы обработки полученных экспериментальных данных.

Третья глава посвящена исследованию влияния на характеристики анионообменных мембран высоких чисел гидратации и способности амфолита вступать в реакции протонирования – депротонирования. Предложена модель, которая рассматривает мембрану как гомогенный заряженный гель. Она базируется на соблюдении условий электронейтральности, равновесного распределения ионов между мембраной и внешним раствором. Модель позволяет рассчитать pH внутреннего раствора амфолита, его компонентный состав и электропроводность мембраны в широком диапазоне концентраций внешнего раствора амфолита. Результаты расчетов подкреплены экспериментальными исследованиями. С использованием данных метода эталонной контактной порометрии, измерений линейных размеров изучаемых образцов, результатов обработки концентрационных зависимостей электропроводности мембран установлено, что длительный контакт мембран с растворами сильно гидратированных амфолитов ведет к увеличению

размеров пор и доли макропор в суммарной пористости мембраны. И это является одной из причин роста диффузионной проницаемости мембран.

В четвертой главе представлены результаты изучения транспортных характеристик анионообменных мембран до и после контакта с вином или его многокомпонентными модельными растворами. Проведен анализ влияния амфолитов (анионов винной кислоты и антоцианов), а также других компонентов вина (танинов и сахаридов) на структуру мембран, их электропроводность, диффузионную проницаемость и селективность. Рассмотрены возможные механизмы взаимодействия антоцианов с фиксированными группами и ионообменной матрицей. Показана особая роль рН внутреннего раствора в реализации тех или иных механизмов отравления мембран антоцианами, а также в образовании сложных коллоидных структур в порах мембран. Обсуждаются возможные причины улучшения транспортных характеристик подвергнутых отравлению мембран после их обработки растворами NaCl.

В главе 5 рассмотрено влияние антоцианов и их соединений с танинами и/или сахаридами на морфологию, рельеф, химический состав и степень гидрофильности поверхности. Проанализировано, как эволюция этих свойств влияет на форму вольтамперных характеристик, спектров электрохимического импеданса и значения рН на входе и выходе каналов обессоливания электродиализной ячейки, образованной исследуемыми анионообменными и катионообменной мембраной. С использованием этих данных показано, что при небольших временах контакта мембран с вином или его модельными растворами объем мембран обогащается антоцианами, а на поверхности мембран и в приповерхностном слое локализуются соединения антоцианов и танинов. Образование этого слоя способствует ослаблению генерации H^+ , OH^- ионов. Длительное пребывание в условиях протекания электрического поля усиливает солевую регенерацию мембран, отравленных антоцианами и их соединениями с другими компонентами вина.

В списке использованных источников автор приводит 244 работы, причем более 15% из них опубликовано в последние 5 лет. Разнообразие и авторитет цитируемых изданий свидетельствуют о серьезном подходе к обеспечению достоверности и обоснованности выводов проведенного исследования.

Выводы объективно и полно отражают основные достигнутые результаты.

Таким образом, цель, поставленная соискателем, является достигнутой, задачи исследования успешно решены, а полученные результаты всесторонне обоснованы.

Отмечая в целом несомненные достоинства рецензируемой диссертационной работы, официальный оппонент считает **необходимым обратить внимание автора на следующие моменты:**

1) В главе 3 предложена модель, которая рассматривает АОМ как гомогенный заряженный гель. Однако, для гетерогенных ионообменных мембран такая модель вряд ли является достаточно обоснованной, поскольку автор, тем не менее признает, что структура таких мембран состоит из фаз геля и межгелевых промежутков. Это также очень хорошо видно из формы соответствующих порометрических кривых (рис. 311а и рис. 312г), откуда следует, что в фазе геля находятся микро- и мезопоры, а в межгелевых промежутках сосредоточены макропоры. Из литературы известно, что фаза геля обеспечивает селективность гетерогенных ИОМ, а межгелевые промежутки в значительной степени отвечают за транспортные свойства. Поэтому, по нашему мнению, соискателю следовало бы написать о степени приближенности принятой в диссертации модели структуры гетерогенных АОМ.

2) Стр. 89. Не ясно, почему в расчетах используется предположение, что отношение коэффициентов диффузии одно- и двухзарядных анионов амфолита в мембране и растворе остаются неизменными. Почему соискатель не определил значения коэффициентов диффузии анионов винной кислоты в мембране независимыми методами или не воспользовался литературными данными? Почему константу ионообменного равновесия приняли равной 1, а не нашли ее в независимых экспериментах?

3) Стр. 90. Соискатель сравнивает поведение мембран в гидротартрате калия и дигидрофосфате натрия. Более корректным было бы сравнивать концентрационные зависимости **натриевых** солей винной и фосфорной кислот.

4) Стр. 154. На рис. 5.126 почему-то указан двойной электрический слой только одной межфазной границы, в то время как при обсуждении результатов импедансной спектроскопии в мембране, контактировавшей с вином, предполагается наличие трех межфазных границ.

В диссертации и автореферате есть опiski и неудачные выражения:

1) Стр. 86. Написано: «находятся в хорошем согласуются...» - описка. Надо: «находятся в хорошем согласии».

2) Стр. 100. Написано: «увеличение размера максимального диаметра пор». Слово «размера» является лишним.

3) Стр. 141. При обсуждении морфологии гетерогенных мембран перепутан номер рисунка. Вместо рис. 5.1 указан рис. 5.2.

4) Стр. 142. Нет пояснения, аббревиатуры ISO 4287/1.

5) Перепутана последовательность страниц; в диссертации она такова: 139, 141, 140.

6) На стр. 6 автореферата диссертации написано: «методом стандартной контактной эталонной порометрии». Слово «стандартной» является лишним, поскольку оно является синонимом слова «эталонной» в обратном переводе с английского языка.

Следует заметить, что высказанные замечания носят рекомендательный характер и не снижают общей **положительной оценки** выполненной диссертационной работы.

На основании проведенной оценки диссертации В.В. Сарапуловой ее можно рассматривать как самостоятельный и законченный в рамках поставленной цели научный труд, в котором на основании выполненных соискателем исследований получены новые и перспективные результаты в области электрохимии ионообменных мембран и процессов на границах раздела фаз с участием заряженных частиц. Эти результаты расширяют фундаментальную базу для разработки более эффективных мембран, предназначенных для электродиализной переработки амфолит содержащих растворов.

Диссертация написана хорошим научным языком и аккуратно оформлена. Автореферат и публикации (4 статьи в рекомендованных ВАК РФ журналах, 9 тезисов докладов, представленных на международных и российских научных конференциях) полно и правильно отражают основное содержание представленной диссертационной работы. Автореферат диссертации соответствует основным положениям работы.

Официальный оппонент считает, что диссертационная работа Сарапуловой В.В. «Влияние органических амфолитов на транспортные и электрохимические характеристики анионообменных мембран в модельных растворах вина» является научно-квалификационной работой и удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в ред. постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335), применительно к кандидатским диссертациям, и соответствует паспорту специальности

02.00.05 – Электрохимия (в п.п.1,2,7,8), а ее автор, Вероника Владимировна Сарапулова, заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – Электрохимия.

Доктор химических наук,
главный научный сотрудник ФГБУН
Института физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН

 Вольфович Ю.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)

Адрес: Россия, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 5

Телефон: +7(495) 954 72 16

email: yuvolf40@mail.ru

«Личную подпись Ю.М. Вольфовича заверяю»

Ученый секретарь ИФХЭ РАН

К.х.н.

13.02.2017 г.



 Варшавская И.Г.