

В диссертационный совет 02.6.013.95
при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки
Институте общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Зиновьевой Инны Владимировны
**«Экстракция алифатических и ароматических кислот в двухфазной водной
системе на основе полиэтиленгликоля 1500 и сульфата натрия»**,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

Актуальность диссертационной работы. Двухфазные водные системы (ДВС) в настоящее время признаны отличной альтернативой традиционным экстракционным методам разделения и очистки органических кислот с использованием органических растворителей из-за биосовместимости компонентов, селективности, легкого масштабирования, высокого содержания воды, низкого межфазного натяжения и возможности использования этих систем в непрерывном режиме. Перспективным направлением является применение ДВС для решения задач, связанных с выделением органических кислот из природных и техногенных продуктов (растворов ферментации, сточных вод химических и фармацевтических предприятий и др.). Таким образом, **актуальность** диссертационной работы Зиновьевой И.В., посвященной исследованию экстракции алифатических и ароматических кислот в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля и сульфата натрия, не вызывает сомнений.

Литературный обзор посвящен методам получения, выделения и очистки органических кислот, среди которых наибольшее внимание уделено экстракционным методам. Рассмотрены способы извлечения алифатических и ароматических кислот с использованием нейтральных кислород- и фосфорсодержащих органических соединений, аминов и солей четвертичных аммониевых оснований. Приведен краткий обзор литературных данных по

применению ДВС для выделения органических кислот из водных растворов, однако в этом разделе хотелось бы увидеть более детальное рассмотрение экстракции кислот также из растворов ферментации, что имеет непосредственное отношение к теме диссертации.

Научная новизна работы состоит в получении экспериментальных данных при проведении систематического исследования экстракции монокарбоновых и ароматических кислот в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля 1500 и сульфата натрия. Впервые были получены зависимости количественных характеристик извлечения исследуемых кислот от различных параметров проведения экстракции. Полученные результаты позволили автору сформулировать физико-химические основы процесса экстракции карбоновых кислот в ДВС на основе полиэтиленгликоля и сульфата натрия.

К числу **наиболее значимых результатов** выполненного исследования следует отнести:

1. Проведение цикла экспериментальных и теоретических исследований межфазного распределения алифатических и ароматических кислот в системе на основе полиэтиленгликоля 1500 и Na_2SO_4 , который показал, что в данной экстракционной системе наблюдается эффективная экстракция карбоновых кислот.

2. Впервые получены данные по влиянию параметров процесса, таких как температура, значение рН среды, содержание полимера и соли, молекулярная масса полимера и др. на количественные характеристики экстракции исследуемых кислот. Установлено, что коэффициенты распределения кислот не зависят от их исходной концентрации.

3. Предложен и подтвержден механизм экстракции карбоновых кислот в системе с полиэтиленгликолем и сульфатом натрия. Установлено, что экстракция осуществляется за счёт образования водородных связей между молекулой кислоты НА, обладающей протонодонорными свойствами, и атомами кислорода молекулы полимера.

4. Установлено, что коэффициенты распределения ароматических кислот заметно возрастают с увеличением содержания, как полимера, так и соли, что

позволяет концентрировать их в полимерной фазе. Полученные результаты позволили установить оптимальные составы ДВС, благодаря которым можно достичь максимального извлечения исследуемых кислот. Для алифатических и ароматических кислот получена зависимость их степени извлечения от молекулярной массы ПЭГ. Установлено, что увеличение температуры приводит к снижению экстракции карбоновых кислот в полимерную фазу.

5. Установлена зависимость количественных характеристик экстракции карбоновых кислот от равновесных значений рН водной фазы. Показано, что наиболее эффективно органические кислоты извлекаются из слабокислых и нейтральных растворов в соответствии с предложенным механизмом экстракции.

6. Предложена принципиальная схема выделения молочной кислоты из раствора ферментации, которая включает в себя ряд последовательных стадий экстракции и реэкстракции с получением целевого продукта.

7. Установлено, что применение ультразвука позволяет на порядок уменьшить скорость достижения равновесия при экстракции сульфосалициловой кислоты в ДВС.

Практическую значимость имеют экспериментальные результаты по межфазному распределению органических кислот в экстракционной системе с полиэтиленгликолем 1500 и сульфатом натрия, которые могут быть использованы для разработки новых экологически безопасных экстракционных методов извлечения, разделения и очистки карбоновых кислот из разбавленных водных растворов. В работе показана возможность практического применения предложенных экстракционных систем для решения актуальной задачи выделения молочной кислоты из раствора ферментации. Показана возможность интенсификации процесса экстракции сульфосалициловой кислоты в двухфазной водной системе с использованием ультразвука.

Достоверность полученных результатов и выводов обоснована применением комплекса современных инструментальных методов физико-химического анализа, в том числе электронной и колебательной спектроскопии поглощения, а также высокой воспроизводимостью и статистической оценкой погрешности полученных экспериментальных данных.

Основное содержание диссертационной работы отражено в 6 статьях в рецензируемых научных изданиях, 5 из которых в журналах, индексируемых в международных базах данных (Web of Science и Scopus), и 7 тезисах докладов отечественных и международных научных конференций.

В результате проведенного оппонентом анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Зиновьевой И.В. можно заключить, что Инна Владимировна полностью выполнила поставленные задачи и с успехом достигла цели исследования. Представленные в диссертации научные положения и сформулированные выводы являются обоснованными. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Работа по своему содержанию соответствует научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий. При прочтении диссертации и автореферата возникли следующие вопросы, замечания и пожелания.

1. В автореферате на рис. 1 приведены расчетные изотермы экстракции для всех карбоновых кислот, однако на стр. 12 говорится, что расчетная изотерма экстракции получена только для уксусной кислоты.

2. В табл. 9 и 10 в диссертации представлены для сравнения коэффициенты распределения алифатических и ароматических кислот, полученные автором, и литературные данные для других экстракционных систем, однако не приводятся ссылки на эти работы. На стр. 69 вместо табл. 8 указана табл. 1.

3. В литературном обзоре в некоторых случаях приводятся литературные данные по экстракции карбоновых кислот, но не указываются литературные источники (рис. 1, 2; табл. 3, 4). Автор часто использует выражение «эффективность разделения» в том случае, когда речь идет об эффективности (степени) извлечения кислот (например, стр. 27, 30). Чем отличается «реактивная экстракция» (стр. 31) от обычной экстракции?

4. На стр. 41 в диссертации подробно описывается работа по экстракции масляной кислоты в ДВС, но не приведена ссылка на эту работу. Следовало бы более подробно описать метод экстракционной ферментации в ДВС (стр. 42).

5. В тексте диссертации встречаются опечатки, повторы, несогласованные предложения.

Указанные замечания не снижают научной и практической ценности проведенных исследований и не влияют на общую положительную оценку работы, выполненной на высоком научном уровне. В связи с этим диссертационная работа Зиновьевой Инны Владимировны, посвященная экспериментальному и теоретическому исследованию экстракции карбоновых кислот в системе на основе полиэтиленгликоля и сульфата натрия, а также разработке научных основ предложенного экстракционного процесса, безусловно, является актуальной, имеет фундаментальное и практическое значение.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа Зиновьевой Инны Владимировны «Экстракция алифатических и ароматических кислот в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля 1500 и сульфата натрия» является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему, отличающейся научной новизной и практической значимостью; совокупность результатов диссертации Зиновьевой И.В. можно квалифицировать как решение научно и практически значимых задач химической технологии. Диссертационная работа Зиновьевой И.В. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 824 (ред. от 11.09.2021 г.) и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», утвержденного Приказом директора ИОНХ РАН от 18.01.2022 г. № 11, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Ведущий научный сотрудник
лаборатории аналитической химии
и методов разделения ИОНХ РАН,
д.х.н.



В.В. Белова

10.02.2022г.

Сведения об оппоненте

по диссертационной работе Зиновьевой Инны Владимировны на тему:
«Экстракция алифатических и ароматических кислот в двухфазной водной системе на
основе полиэтиленгликоля 1500 и сульфата натрия»
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

Фамилия Имя Отчество оппонента	Белова Вера Васильевна
Шифр и наименование специальности, по которой защищается диссертация	2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий
Ученая степень и отрасль наук	доктор химических наук
Ученое звание	-
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
Подразделение	Лаборатория аналитической химии и методов разделения
Занимаемая должность	ведущий научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31
Телефон	+7 (495) 955-48-34
Адрес электронной почты	belova@igic.ras.ru
Список публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций):	<ol style="list-style-type: none"> 1. Belova V.V., Petyaeva M.M., Tsareva J.V., Kostanyan A.E. Solvent extraction of lanthanides(III) from chloride and nitrate media with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and ionic liquids in three-component biphasic solvent systems // Hydrometallurgy. 2021. V. 199. Article 105526. 2. Belova V.V., Tsareva Y.V. Extraction and separation of lanthanides from aqueous chloride and nitrate media using mixtures of binary extractants based on secondary and tertiary amines // Mendeleev Communications. 2021. V. 31. № 1. P. 116–118. 3. Белова В.В., Петяева М.М., Костанян А.Е. Экстракция лантаноидов из хлоридных растворов в системах гексан-изопропанол-вода с использованием Cyanex 572 // Химическая технология. 2021. Т. 22. № 2. С. 84-88. 4. Belova V.V., Tsareva Y.V. Extraction of lanthanide chlorides in aqueous-organic two-phase systems with salts of tertiary and secondary amines // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 5. P. 1096–1101. 5. Belova V.V., Martynova M.M. Interphase distribution of lanthanide chlorides in multicomponent aqueous-organic two-phase systems containing DEHPA // Theor. Found. Chem. Eng.

	<p>2020. V. 54. № 4. P. 775–780.</p> <p>6. Belova V.V., Tsareva Y.V. Interphase distribution of lanthanide nitrates in aqueous organic two-phase systems with amine and organic acid salts // <i>Theor. Found. Chem. Eng.</i> 2020. V. 54. № 4. P. 769–774.</p> <p>7. Belova V.V., Martynova M.M. Interphase distribution of lanthanide salts in multicomponent aqueous-organic two-phase systems // <i>Theor. Found. Chem. Eng.</i> 2019. V. 53. № 3. P. 921–924.</p> <p>8. Belova V.V., Martynova M.M., Tsareva Y.V., Baulin V.E., Baulin D.V. Solvent extraction of lanthanum(III) from chloride and nitrate aqueous solutions with dioctyldiglycolamates of dioctylammonium and trioctylammonium // <i>J. Mol. Liq.</i> 2019. V. 293. Article 111568.</p> <p>9. Belova V.V., Martynova M.M., Baulin V.E., Baulin D.V. Extraction of lanthanides with a binary extractant based on diglycolic acid n,n-dioctylamide and trioctylamine // <i>R. J. Inorg. Chem.</i> 2019. T. 64. № 8. C. 1059–1062.</p> <p>10. Belova V.V., Martynova M.M. Erastov A.A. Extraction of lanthanide nitrates in multicomponent aqueous-organic two-phase systems with D2EHPA // <i>Russ. J. Inorg. Chem.</i> 2018. V. 63. P. 1651–1655.</p> <p>11. Belova V.V., Kuznetsova S.A. Copper and iron extraction from nickel sulfate electrolytes using binary extractants // <i>Theor. Found. Chem. Eng.</i> 2018. V. 52. № 4. P. 624–627.</p> <p>12. Belova V.V. Development of solvent extraction methods for recovering rare earth metals // <i>Theor. Found. Chem. Eng.</i> 2017. T. 51. № 4. C. 599–609.</p> <p>13. Khol'kin A.I., Belova V.V. A. M. Rozen's classification of extraction processes // <i>Theor. Found. Chem. Eng.</i> 2017. V. 51. № 4. P. 530–536.</p>
--	---

В.н.с. лаб. аналитической химии и методов разделения
 ИОНХ РАН,
 Д.х.н.



В.В. Белова