

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

Влияние силовых полей на процессы и свойства материалов постоянно находится в центре внимания ученых, исследователей и инженеров. Частным случаем является воздействие механических колебаний определенной частоты из чрезвычайно широкого спектра частот – от долей Гц до нескольких ГГц на процессы в жидкостных системах. Применительно к жидкостной экстракции опробованы и доведены до реального промышленного производства устройства с применением механических колебаний от долей Гц до нескольких десятков Гц, исследовано влияние колебательного воздействия килогерцового диапазона и ультразвука. Однако применительно к процессам в двухфазных водных системах эти исследования начаты недавно и, что важно, определенный вклад вносит и данная диссертационная работа.

Одним из наиболее эффективных и доступных методов извлечения органических веществ является жидкостная экстракция, обеспечивающая эффективное выделение целевого компонента, простоту аппаратного оформления и полную автоматизацию. Недостатком жидкостной экстракции в системах с водной и органической фазами является применение пожароопасных и токсичных растворителей. Двухфазные водные системы могут являться отличной альтернативой экстракционным системам с органическим растворителем.

Весьма перспективным представляется применение таких экстракционных систем для решения задач, связанных с выделением органических кислот из природных и техногенных продуктов. Преимущество использования двухфазных водных систем для

экстракции карбоновых кислот заключается не только в достижении высокой степени извлечения, но и в сохранении микроорганизмов, участвующих в процессе ферментации.

Актуальность избранной темы работы определяется необходимостью разработки новых химико-технологических процессов, обеспечивающих экологическую безопасность, ресурсо- и энергосбережение.

Диссертационная работа Зиновьевой Инны Владимировны направлена на развитие **фундаментальной проблемы**: разработку физико-химических основ экстракционного процесса извлечения алифатических и ароматических кислот в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля и сульфата натрия, в том числе и с применением ультразвуковых колебаний. Эти исследования и разработки будут полезны, так как карбоновые кислоты служат исходным сырьем для производства широкого круга продуктов в химической, фармацевтической и пищевой промышленности.

Для достижения поставленной цели – разработки научных основ экологически безопасных экстракционных процессов извлечения алифатических и ароматических кислот в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля 1500 и сульфата натрия – диссертантом решен целый ряд научных и практических задач. Выполнен цикл экспериментальных и теоретических исследований распределения алифатических и ароматических кислот в системе на основе воды, полиэтиленгликоля 1500 и Na_2SO_4 . Проведенные экспериментальные исследования показали, что в указанной системе наблюдается эффективное извлечение карбоновых кислот. Показано, что по эффективности извлечения карбоновых кислот предложенная двухфазная водная система в большинстве случаев не уступает системам с органическими реагентами и растворителями. Диссертантом впервые исследовано влияние параметров процесса – температуры, pH среды, содержания соли, полимера с определенной молекулярной массой, мощности подводимых механических колебаний на количественные характеристики экстракции исследуемых кислот. Установлено, что коэффициенты распределения кислот не зависят от исходной концентрации извлекаемой кислоты. Автором предложен и подтвержден механизм извлечения карбоновых кислот в системе с полиэтиленгликолем 1500 и сульфатом натрия. Извлечение осуществляется за счёт образования водородных связей между молекулой кислоты, обладающей протондонорными свойствами и атомами кислорода молекулы полимера, имеющими частично отрицательный заряд. Установлено, что коэффициенты распределения ароматических кислот заметно возрастают с увеличением содержания как полимера, так и соли, что позволяет концентрировать их в фазе, содержащей большую часть полимера (далее – полимерная фаза). Полученные результаты позволили определить составы

двухфазных водных систем, в которых можно достичь наилучших количественных характеристик извлечения исследуемых кислот. Для алифатических и ароматических кислот установлена зависимость степени извлечения от молекулярной массы используемого полиэтиленгликоля (ПЭГ). Показано, что увеличение температуры приводит к снижению степени извлечения карбоновых кислот в полимерную фазу. В работе выяснена зависимость количественных характеристик экстракции карбоновых кислот от равновесных значений pH. Наиболее эффективно органические кислоты извлекаются из слабокислых и нейтральных сред, что еще раз подтверждает установленный механизм.

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

Автором исследовано влияние ультразвука на кинетику экстракции сульфосалициловой кислоты в системе ПЭГ 1500 – Na₂SO₄ – сульфосалициловая кислота – H₂O. Показана возможность интенсификации процесса экстракции сульфосалициловой кислоты в двухфазной водной системе с использованием ультразвука. Установлено, что повышением мощности ультразвукового воздействия можно почти на порядок уменьшить время наступления равновесного состояния.

Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты по межфазному распределению органических кислот в экстракционной системе с полиэтиленгликолем 1500 и сульфатом натрия могут быть использованы для разработки новых экологически безопасных экстракционных методов извлечения, разделения и очистки карбоновых кислот из разбавленных водных растворов. Показана возможность решения актуальной задачи выделения молочной кислоты из раствора ферментации с использованием предложенных экстракционных систем.

В связи с этим диссертационная работа Зиновьевой Инны Владимировны, посвященная экспериментальному и теоретическому исследованию экстракции карбоновых кислот в системе на основе полиэтиленгликоля 1500 и сульфата натрия, а также разработке научных основ предложенного экстракционного процесса – безусловно, является актуальной, имеет фундаментальное и практическое значение.

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

Новизна полученных результатов и выводов заключается в обосновании применения предложенной автором экстракционной системы с полиэтиленгликолем 1500 и сульфатом натрия определенного состава для извлечения алифатических и ароматических кислот, выяснении механизма процесса извлечения карбоновых кислот, определении количественных характеристик экстракции исследуемых кислот от параметров проведения процесса.

Основное содержание диссертационного исследования опубликовано в 6 статьях в рецензируемых научных изданиях, 5 из которых в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, в 7 тезисах докладов на международных и отечественных научных конференциях. Приведенный список публикаций в рецензируемых научных изданиях убедительно свидетельствует о достаточно высокой оценке научной общественностью работ автора.

В результате проведенного анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Зиновьевой И.В. оппонент считает, что поставленные **задачи** выполнены, и указанная **цель работы** достигнута. **Научные положения, выводы и рекомендации**, сформулированные в диссертации, являются обоснованными. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Вместе с тем у оппонента по диссертационной работе имеются замечания и вопросы. В диссертации имеются *неудачные выражения*: с 39 «наклоны линий на графиках увеличиваются», хотя ясно, что автор имеет в виду «угол наклона», с. 47 «Для создания определенного значения pH использовали H_2SO_4 , приготовленную разбавлением концентрированной кислоты, также ясно, что автор имеет в виду «раствор H_2SO_4 », *некорректное выражение*: с. 50 подрисовочная подпись «Зависимость коэффициента распределения ... от времени...»; (коэффициент распределения – величина термодинамическая и она не может зависеть от времени. Зависеть от времени может отношение концентраций распределяемого вещества), *неточности*: с. 52 «Прибор был предварительно откалиброван по стеклянному хлорсеребряному электроду» (такого электрода нет, есть комбинированный электрод, представляющий собой электрохимическую систему, состоящую из стеклянного электрода, солевого мостика и хлорсеребряного электрода, объединенных в одном устройстве), с 95, «Рисунок 26. Концентрационный профиль ... от времени», (должно быть «зависимость концентрации ... от времени»). Часть указанных технических погрешностей в оформлении диссертации имеется и в автореферате.

По диссертации имеются вопросы:

- На с. 48 диссертации написано: «Основное количество экспериментов проводили

при 25°C...». «Что имеется в виду под словом «основное»?»

– В подрисуночной подписи к рис. 10 указана нижняя граница определения концентрации спектрофотометрическим методом, равная 0,0003 М, в связи с этим вопрос «Не упускает ли автор из виду наличие еще одной точки с координатами 0,0 или есть какие-то сомнения?»

– На с 49 на рисунке не указаны планки погрешностей, а из текста не ясно от какого момента начинается отсчет времени. Возникает три вопроса: «Число параллельных опытов?» Величина относительной погрешности? Действительно ли, время установления равновесия 10 – 15 мин?».

– В автореферате диссертации имеется неясность: в тексте, предшествующем табл.2 и 3, указано, что проведен сравнительный анализ с литературными данными и в диссертации имеется ссылка на источник, но в автореферате ссылки нет. «Это техническая погрешность?».

Замечания и вопросы относятся в основном к оформлению диссертации и не касаются результатов исследований и разработок этой полезной работы.

По тематике, предмету и методам исследования диссертационная работа Зиновьевой Инны Владимировны соответствует специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (отрасль наук – химические).

В целом, диссертационная работа Зиновьевой Инны Владимировны, выполненная на актуальную тему, имеющая научную новизну и практическую значимость, обладающая внутренним единством, производит хорошее впечатление и по объему выполненных экспериментов, и по глубине анализа полученных данных.

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 завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, по установлению закономерностей межфазного распределения органических кислот в экстракционной системе с полиэтиленгликолем 1500 и сульфатом натрия, имеющей значение для разработки новых экологически безопасных экстракционных процессов извлечения, разделения и очистки карбоновых кислот из разбавленных водных растворов и рекомендации по использованию научных выводов. Диссертационная работа Зиновьевой Инны Владимировны полностью соответствует критериям, установленным пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней (В редакции постановлений Правительства Российской Федерации от 21.04.2016 № 335, от 02.08.2016 № 748, от 29.05.2017 № 650, от 28.08.2017 № 1024, от 01.10.2018 № 1168, от 20.03.2021 № 426, от

11.09.2021 № 1539), утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (В редакции постановлений Правительства Российской Федерации от 30.07.2014 № 723, от 21.04.2016 № 335, от 02.08.2016 № 748, от 29.05.2017 № 650, от 28.08.2017 № 1024, от 01.10.2018 № 1168, от 20.03.2021 № 426, от 11.09.2021 № 1539) и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном учреждении науки Институте 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.

Зав. кафедрой «Фундаментальная химия»
Новомосковского института
РХТУ им. Д.И. Менделеева,
д.х.н., профессор



Подпись Н.Ф. Кизима заверяю
Ученый секретарь Новомосковского института
РХТУ им. Д.И. Менделеева,
к.т.н., доцент


Н.Ф. Кизим
14.02.2022г.


О.В. Дмитриева

Сведения об оппоненте

по диссертационной работе 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 (химические науки)

Фамилия Имя Отчество оппонента	Кизим Николай Федорович
Шифр и наименование специальности, по которой защищается диссертация	2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (химические науки)
Ученая степень и отрасль наук	доктор химических наук
Ученое звание	профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Новомосковский институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
Подразделение	кафедра «Фундаментальная химия»
Занимаемая должность	заведующий кафедрой
Почтовый индекс, адрес	301665, Тульская обл., г. Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8
Телефон	+7 (48762) 46693
Адрес электронной почты	NKizim@nirhtu.ru
<i>Список публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций):</i>	<p>1. Kizim N.F., Golubina E.N. Spontaneous surface convection and extraction (stripping) rate in systems with tributyl phosphate and di(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. № 7. P. 1042-1048.</p> <p>2. Тарасенкова А.Э., Кизим Н.Ф. Оценка величины конечного эффекта при рекстракции фосфорной кислоты // В сборнике: Проблемы науки. Материалы Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 150-летию Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева и 60-летию Новомосковского института РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2019. С. 200-204.</p> <p>3. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Экстракция редкоземельных элементов в поле механических колебаний // В сборнике: Проблемы науки. Материалы Всероссийской научно-технической</p>

конференции, посвященной 150-летию Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева и 60-летию Новомосковского института РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2019. С. 77-82.

4. Kizim N.F., Tarasenkova A.E. Determination of type of solvate of phosphoric acid during its extraction by tributyl phosphate // ChemChemTech. 2019. V. 62. № 5. P. 104-109.

5. Golubina E., Kizim N., Alekseeva N. Intensification of the extraction of rare earth elements at the local mechanical vibration in the interfacial layer // Chem. Eng. Process. - Process Intensification. 2018. V. 132. P. 98-104.

6. Golubina E.N., Kizim N.F. Extraction of rare-earth elements with solutions of tri-n-butyl phosphate under local vibrational impact in static and flow-through systems // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. P. 828-832.

7. Тарасенкова А.Э., Кизим Н.Ф. Влияние азотной и серной кислот на распределение фосфорной кислоты при экстракции три-н-бутилфосфатом // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 7 (203). С. 71-73.

8. Кизим Н.Ф., Тарасенкова А.Э. Изотермы экстракции кислот в системе $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}/(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. 2018. № 1. С. 47-55.

Зав. кафедрой «Фундаментальная химия»
Новомосковского института
РХТУ им. Д.И. Менделеева,
д.х.н., профессор



Н.Ф. Кизим

Подпись Н.Ф. Кизима заверяю
Ученый секретарь Новомосковского института
РХТУ им. Д.И. Менделеева,
к.т.н., доцент

О.В. Дмитриева