

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
**ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР**  
**«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»**  
(ФИЦ КНЦ РАН)

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор ФИЦ КНЦ РАН  
член-корреспондент РАН



*С.В. Кривовичев*  
«04» апреля 2022 г.

С.В. Кривовичев

**ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

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.

Диссертационная работа Зиновьевой И.В. посвящена разработке научных основ экологически безопасных экстракционных процессов извлечения алифатических и ароматических кислот в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля 1500 и сульфата натрия. Двухфазные водные системы являются отличной альтернативой экстракционным системам на основе пожароопасных и токсичных органических растворителей. 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

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 сохранении микроорганизмов, участвующих в процессе ферментации. Автор убедительно показал **актуальность** научного направления, в рамках которого выполнена данная работа.

Диссертационная работа построена традиционным образом и состоит из введения, трех глав основного текста, выводов и списка используемой литературы, включающего 119 наименований. Во введении автором кратко сформулированы основные цели и задачи исследования, подчеркнута актуальность диссертации, акцентировано внимание на научной новизне и практической ценности диссертационной работы, сформулированы положения, выносимые на защиту. Для исследования диссертантом были выбраны карбоновые кислоты, а именно ряд алифатических (муравьиная, уксусная, пропионовая, молочная, масляная, валериановая и капроновая) и ароматических (бензойная, салициловая и сульфосалициловая) кислот, которые зачастую служат сырьем для производства широкого круга продуктов в химической, фармацевтической и пищевой промышленности. Цель работы сформулирована как разработка научных основ экологически безопасных экстракционных процессов извлечения алифатических и ароматических кислот в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля 1500 и сульфата натрия. Она отражает общее направление работы и конкретизирует выбор объектов исследования.

**Первая глава** диссертации представляет собой анализ и обобщение литературных данных по вопросам извлечения, разделения и очистки карбоновых кислот из водных растворов, использования различных экстракционных систем, в т.ч. двухфазных водных систем, и методам интенсификации экстракционных процессов. Обзор производит хорошее впечатление, демонстрируя уверенное и активное владение литературой по теме диссертационной работы, критическое осмысление полученной из нее информации. По итогам литературного обзора автор делает заключение, в котором совершенно оправданно обращает внимание на тот факт, что экстракционная способность двухфазных водных систем на основе водорастворимых полимеров в случае органических кислот мало изучена, в литературе описано лишь небольшое число исследований экстракции таких веществ, хотя перспективность применения двухфазных водных систем для извлечения карбоновых кислот из растворов ферментации в силу их экологической безопасности, стабильности при использовании, доступности и экономичности, очевидна.

Во **второй главе** обобщена исчерпывающая информация о методах анализа, оборудовании и объектах исследования; подробно описана методика проведения экстракционного эксперимента.

**Третья глава** посвящена полученным результатам и их обсуждению.

Проведен цикл экспериментальных и теоретических исследований межфазного распределения ряда монокарбоновых и ароматических кислот в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля 1500 и сульфата натрия. Проведенные экспериментальные исследования показали, что в экстракционной системе ПЭГ 1500 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  –  $\text{H}_2\text{O}$  наблюдается эффективная экстракция карбоновых кислот. Автором проведён сравнительный анализ характеристик экстракции исследуемых кислот, полученных в системе полиэтиленгликоль 1500 – сульфат натрия – вода с литературными данными по их извлечению в классических экстракционных системах. Для сравнения были использованы данные по экстракции нейтральными кислород-, азот- и фосфорсодержащими органическими соединениями, аминами и солями четвертичных аммониевых оснований. Показано, что по эффективности экстракции кислот предложенная экстракционная система в большинстве случаев не уступает классическим экстрагентам.

Диссертантом впервые исследовано влияние параметров процесса, таких как температура, значение pH среды, содержание полимера и соли, молекулярная масса полимера и др. на количественные характеристики экстракции исследуемых кислот. Изучено влияние исходной концентрации карбоновых кислот на эффективность их извлечения в предложенной экстракционной системе. Установлено, что коэффициенты распределения кислот не зависят от исходной концентрации извлекаемой кислоты. Автором предложен и подтвержден механизм экстракции карбоновых кислот в системе с полиэтиленгликолем 1500 и сульфатом натрия. Экстракция осуществляется за счёт образования водородных связей между молекулой кислоты  $\text{HA}$ , обладающей протонодонорными свойствами и атомами кислорода молекулы полимера, имеющими частично отрицательный заряд.

Автором изучено влияние состава экстракционной системы на межфазное распределение исследуемых кислот. Были проведены исследования с постоянным содержанием ПЭГ 1500 (15 мас. %), при варьировании содержания неорганической соли в системе, и наоборот, при варьировании содержания ПЭГ 1500 при постоянном содержании соли (9 мас. %). 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

состав двухфазных водных систем, благодаря которым можно достичь максимальных количественных характеристик экстракции исследуемых кислот.

В диссертационной работе изучено влияние молекулярной массы полимера на распределение монокарбоновых кислот в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля и сульфата натрия. Для алифатических и ароматических кислот получена зависимость степени извлечения от молекулярной массы ПЭГ. Полученные экспериментальные данные показывают, что рост молекулярной массы полимера приводит к некоторому возрастанию коэффициентов распределения ароматических кислот на начальном участке зависимости, что связано с увеличением числа экстракционных центров в полимерной фазе.

Автором установлено, что увеличение температуры приводит к снижению степени извлечения карбоновых кислот в полимерную фазу. Полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что наиболее эффективно исследуемые кислоты извлекаются при условиях, не требующих дополнительных затрат энергии.

В работе установлена зависимость количественных характеристик экстракции карбоновых кислот от равновесных значений pH. Из полученных результатов следует, что наиболее эффективно органические кислоты извлекаются из слабокислых и нейтральных растворов, что еще раз подтверждает ранее установленный механизм экстракции.

Проведена оценка возможности практического применения предложенной экстракционной системы на основе ПЭГ 1500 и сульфата натрия для извлечения молочной кислоты из раствора ферментации. На основании полученных данных 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 – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O. Установлено, что применение ультразвука позволяет на порядок уменьшить скорость достижения равновесия сульфосалициловой кислоты в двухфазной водной системе.

Диссертация завершается списком **выводов**.

К числу наиболее значимых результатов работы диссертанта можно отнести:

1. Разработка физико-химических основ экологически безопасного процесса экстракции ароматических и алифатических кислот в двухфазных водных системах на основе ПЭГ 1500 и сульфата натрия.

2. Изучение межфазного распределения органических кислот в двухфазных водных системах на основе ПЭГ с различной молекулярной массой. Установлен ряд

экстрагируемости алифатических и ароматических кислот в системе ПЭГ 1500 – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O. Получены изотермы экстракции карбоновых кислот, характер которых свидетельствует о постоянстве коэффициента распределения. Предложен механизм экстракции органических кислот, основанный на образовании водородных связей между недиссоциированной формой кислоты и молекулой полимера – ПЭГ·НА. Установлены зависимости количественных характеристик экстракции кислот от состава системы, кислотности среды, температуры, молекулярной массы полимера.

3. Получение результатов экспериментальных исследований по выделению молочной кислоты из раствора ферментации. Молочная кислота в системе ПЭГ 1500 (15 мас. %) – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (9 мас. %) – H<sub>2</sub>O количественно извлекается в полимерную фазу за 7 ступеней экстракции. Резэкстракция молочной кислоты осуществляется с использованием экстракционной системы ПЭГ 1500 – NaOH – H<sub>2</sub>O с образованием лактата натрия со степенью извлечения 99,96%, что позволяет регенерировать полимер и возвращать его на стадию экстракции.

4. Установление влияния ультразвукового воздействия на скорость экстракции сульфосалициловой кислоты в исследуемой системе. Применение ультразвука позволяет на порядок уменьшить время достижения равновесия сульфосалициловой кислоты в двухфазной водной системе.

Интерпретация полученных результатов, а также выводы носят непротиворечивый характер. Диссертационная работа удовлетворяет критериям новизны и практической значимости. Работа по своему содержанию соответствует научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Таким образом, диссертация Зиновьевой И.В. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена важная научная задача, а именно, разработаны научные основы новых экстракционных процессов извлечения алифатических и ароматических кислот в двухфазной водной системе на основе полиэтиленгликоля 1500 и сульфата натрия. Применяемые в работе комплекс современных инструментальных методов физико-химического анализа, высокая воспроизводимость и статистическая оценка погрешности экспериментальных данных обеспечивают достоверность научных результатов. Сделанные выводы являются научно-обоснованными. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых научных изданиях, 5 из которых в журналах, индексируемых в международных базах данных (Web of Science and Scopus), и 7 тезисах докладов отечественных и международных научных конференций.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания и вопросы:**

1. В работе проводится сравнительный анализ полученных результатов с данными по экстракции карбоновых кислот нейтральными экстрагентами, показано, что механизм экстракции низкомолекулярных монокарбоновых и ароматических кислот в этих экстракционных системах идентичны. Автору следовало бы также оценить преимущества предложенных систем в сравнении с ионообменными экстрагентами?

2. Учитывая перспективность полученных автором результатов межфазного распределения карбоновых кислот для разработки химико-технологических процессов, требует разъяснения вопрос: какие режимы экстракционного разделения могут быть реализованы при многоступенчатой экстракции?

3. Автором показана возможность интенсификации процесса экстракции кислот с использованием ультразвукового воздействия. При рассмотрении данного вопроса хотелось бы получить более подробную информацию о вариантах аппаратного оформления, с помощью которого этот процесс может быть реализован.

4. Автор рассчитал и представил теоретическую изотерму экстракции для одной кислоты. Какой характер зависимости при этом будут иметь изотермы экстракции для других карбоновых кислот?

5. В табл. 9 и 10 не приводится погрешность измерения коэффициентов распределения, что особенно важно, если их значения максимальны или минимальны.

Высказанные замечания носят дискуссионный характер, подчеркивая активный интерес к диссертационной работе Зиновьевой И.В., и не влияют на общую положительную оценку работы.

Результаты диссертационной работы Зиновьевой И.В. могут представлять интерес при разработке новых химико-технологических процессов, обеспечивающих экологическую безопасность и ресурсосбережение.

Таким образом, диссертация Зиновьевой Инны Владимировны 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. В целом, не вызывает сомнений тот факт, что по научному уровню и объему проведенных исследований, Зиновьева И.В. достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Отзыв был заслушан, обсужден и одобрен на Ученом совете Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН) (протокол № 3 от 28 января 2022 г.).

Отзыв составлен заместителем директора по научной работе Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева - обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН), членом-корреспондентом РАН, доктором технических наук, профессором Николаевым Анатолием Ивановичем.


Заместитель директора по научной работе Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева - обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор

 А.И. Николаев

Подпись А.И. Николаева заверяю

Ученый секретарь ИХТРЭМС КНЦ РАН, к.т.н.



 Т.Н. Васильева

**Сведения о ведущей организации  
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)**

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук»
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФИЦ КНЦ РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	ул. Ферсмана, г. Апатиты, д. 14, Мурманская обл., 184209
Веб-сайт	www.ksc.ru
Телефон	(81555) 7-53-50; 79-5-95 (общий отдел)
Факс	(81555) 7-64-25
Адрес электронной почты	ksc@ksc.ru

*Список публикаций работников по теме диссертации за последние 5 лет:*

1. Masloboeva S.M., Arutyunyan L.G., Palatnikov M.N., Manukovskaya D.V. Separation and purification of tantalum from plumbomicrolite of amazonite deposit in Kola Peninsula by acid leaching and solvent extraction // J. Cent. South. Univ. 2021. V. 28. P. 72-88.
2. Korneikov R.I., Ivanenko V.I., Petrov A.M. Extraction of Antimony(III) Ions from Solutions by Sorbents Based on Titanium(IV) Compounds // Inorg. Mater. 2021. V. 57. P. 524-528.
3. Kasikov A.G., Sokolov A.Y., Shchelokova E.A. Extraction of Iron(III) from Nickel Chloride Solutions by Mixtures of Aliphatic Alcohols and Ketones // Sol. Extr. Ion Exch. 2021.



4. Sokolov A., Valeev D., Kasikov A. Solvent Extraction of Iron(III) from Al Chloride Solution of Bauxite HCl Leaching by Mixture of Aliphatic Alcohol and Ketone // Metals. 2021. V. 11. № 2. P. 321.
5. Korneikov R.I., Ivanenko V.I. Extraction of Cesium and Strontium Cations from Solutions by Titanium(IV) Phosphate-Based Ion Exchangers // Inorg. Mater. 2020. V. 56. P. 502-506.
6. Kasikov A.G., Shchelokova E.A., Dvornikova A.M. Recovery of rhenium from sulfuric acid solution by TOPO-impregnated silica sorbents // Sep. Sci. Tech. 2020. P. 1-10.
7. Slukovskaya M.V., Kremenetskaya I.P., Drogobuzhskaya S.V., Novikov A.I. Sequential Extraction of Potentially Toxic Metals: Alteration of Method for Cu-Ni Polluted Peat Soil of Industrial Barren // Toxics. 2020. V. 8. № 2. P. 39.
8. Kasikov A.G., Sokolov A.Y., Shchelokova E.A. et al. Extraction of Iron(III) from Chloride Nickel Solutions with Aliphatic Ketones // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. P. 1107-1112.
9. Petrova A.M., Kasikov A.G. Liquid Solvent Extraction of Arsenic from Acidic Process Solutions by Organophosphorus Extractants and Their Mixtures // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. P. 661-668.
10. Gromov P.B., Kasikov A.G., Shchelokova E.A., Petrova A.M. Regeneration of sulfuric acid from electrolyte waste of the copper – smelting plant using solvent extraction // Hydrometallurgy. 2018. V. 175. P. 187-192.
11. Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Maslova M.V., Shchukina E.S. Synthesis of a titanium(IV)-based sorbent and potentialities of its usage for extracting cations of non-ferrous metals // Non-ferrous metals. 2017. N2. Vol. 43. P. 32-36.
12. Gerasimova L., Nikolaev A., Shchukina E., Maslova M. Titanite-bearing mineral compositions and their chemical treatment with preparation of functional materials. Received: Materials. 2020. V. 13 (7). P. 1599.

Генеральный директор ФИЦ КНИЦ РАН  
член-корреспондент РАН



С.В. Кривовичев

Адрес: ул. Ферсмана, г. Апатиты, д. 14, Мурманская обл., 184209

Телефон: (81555) 7-53-50; 79-5-95 (общий отдел)

Электронная почта: ksc@ksc.ru