

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Анохиной Татьяны Сергеевны

«Создание целлюлозных мембран для процесса нанофильтрации в апротонных растворителях».

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 05.17.18 – Мембраны и мембранная технология

Диссертационная работа Анохиной Т.С. посвящена получению биоразлагаемых химически устойчивых нанофильтрационных мембран на основе целлюлозы из “зеленых” растворителей N-метилморфолин-N-оксида или ионных жидкостей. Наряду с баромембранными процессами, применяемыми в водоподготовке, начиная с 90-х годов большой интерес стал вызывать процесс нанофильтрации органических сред (НФОС), так как отсутствие фазовых переходов существенно снижает энергетические затраты и стоимость переработки органических растворителей. Подбор материала мембраны является ключевой задачей для успешной реализации НФОС, так как он в первую очередь должен быть химически и механически стабилен в фильтруемых органических средах. Один из подходов по улучшению качества процесса НФОС заключается в использовании химически или термически сшитых синтетических полимерных мембран. Но ухудшение экологии, а вместе с тем ужесточение норм природопользования подталкивают к поиску альтернативных решений, так как сшитые синтетические полимерные материалы являются бионеразлагаемыми.

В связи с этим *актуальность работы* Анохиной Т.С. заключается в применении природного биоразлагаемого полимера - целлюлозы в качестве материала для нанофильтрационных мембран. Главным преимуществом целлюлозы является ее нерастворимость в традиционных органических растворителях, в том числе апротонных. Мембраны на основе целлюлозы для процессов газоразделения, первапарации и ультрафильтрации получают из ее растворов в таких “зеленых” растворителях, как N-метилморфолин-N-оксид (ММО) или ионных жидкостях. Методик по разработке нанофильтрационных мембран из растворов целлюлозы в данных растворителях на данный момент не существует.

Целью диссертационной работы Анохиной Т.С. являлось исследование возможности получения нанофильтрационных мембран из целлюлозы растворным методом с использованием “зеленых” растворителей – ионных жидкостей или ММО– для процесса

выделения целевых компонентов из полярных апротонных растворителей. Ее выполнение проводилось в рамках решения четко поставленных автором *задач*, включающих разработку и исследование влияния условий формования целлюлозных мембран на их транспортные характеристики в процессе выделения целевых компонентов из апротонных растворителей, а также выявление закономерностей транспорта фильтруемых сред и взаимодействия компонентов разделяемой смеси с мембранным материалом.

Научная и практическая значимость не вызывают сомнений и соответствуют актуальным мировым исследованиям. Впервые были разработаны биоразлагаемые мембраны на основе целлюлозы из ее растворов в ММО и ионной жидкости 1-этил-3-метилимидазолия ацетат [Emim]Ac для выделения растворенных компонентов из апротонных растворителей, которые продемонстрировали проницаемость по полярному апротонному растворителю диметилформамиду (ДМФА) $0,5 \text{ кг}/(\text{м}^2 \text{ ч атм})$ и коэффициент задерживания растворенного вещества с $MW=626 \text{ г/моль}$ 90%, что сопоставимо с транспортными и разделительными характеристиками коммерческих полиимидных мембран (Matrimide) и мембран на основе шпигота полиэфирэфиркетона (ПЭЭК).

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав основного текста (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и обсуждение), выводов и списка цитируемых литературных источников, включающего 320 наименований. Материал диссертации изложен на 142 страницах, содержит 25 таблиц и 46 рисунков.

Достоверность экспериментальных результатов подтверждается согласованностью данных, полученных с использованием различных методов исследования.

Среди наиболее важных *научных результатов*, полученных Автором диссертации, следует отметить:

- Впервые получены лабораторные образцы устойчивых в апротонных растворителях биоразлагаемых наночелювтрационных мембран на основе целлюлозы, сформованные методом фазового расслоения из растворов в ММО или в ионных жидкостях с коэффициентом задерживания анионного маркера с молекулярной массой 626 г/моль 80 - 90 % и проницаемостью полярных апротонных растворителей $0,5-0,7 \text{ кг}/(\text{м}^2 \text{ ч атм})$, что сопоставимо с транспортными характеристиками коммерческих полиимидных мембран и мембран на основе полиэфирэфиркетона.

- Установлено, что для эффективного наночелювтрационного выделения растворенных компонентов с использованием целлюлозных мембран степень набухания мембранного

материала в среде фильтруемых растворителей должна быть выше 75%, а коэффициент распределения растворенных компонентов меньше 1;

- Найдено, что кристаллическая структура нанофильтрационных мембран на основе целлюлозы, полученных из ее растворов в смеси [Emim]Ac/ДМСО, формируется только в случае использования в качестве осадителя – воды или водных растворов;

- Разработаны схемы фракционирования растворенных компонентов из полярных апротонных растворителей с применением микрофильтрационных ПИМП мембран и нанофильтрационных целлюлозных мембран.

Работа прошла необходимую *апробацию*. Была представлена на 12 всероссийских и международных конференциях. По материалам диссертации были опубликованы 6 статей в рецензируемых научных изданиях. Автореферат диссертации и опубликованные работы полностью отражают основное содержание работы.

Автор диссертации провел большую научную работу, включающую как определение целей и задач, анализ литературных данных, а также весь объем экспериментальных исследований и интерпретации результатов, тем самым проявив себя как высококвалифицированный исследователь. Результаты работы несомненно имеют большое значение для развития мембранной технологии как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения.

При прочтении диссертации возникает ряд вопросов и замечаний:

1. На рисунке 3.14, 3.16 и 3.21 из всех полученных результатов транспортных и разделительных свойств целлюлозных мембран выпадают значения проницаемости и коэффициента задерживания мембран, осажденных в метаноле. С чем это может быть связано?

2. Хотелось бы узнать литературный источник из которого брали определения и уравнения для расчета сорбции и степени набухания. Откуда возникает такое деление (на сорбцию и степень набухания)? В случае мембран на основе полимеров, как правило, должен быть использован термин «степень набухания» за исключением случая описания механизма «растворение-диффузия» и десорбционных кривых.

3. Как изучались углы смачивания водой для ПЭТФ пленок? Были это пористые или непористые мембраны? Какой метод был использован для их определения? В экспериментальной части описание данного метода отсутствует. Какой угол смачивания водой у селективного слоя на основе целлюлозы? При их сопоставлении можно ли сделать вывод о лучшей или худшей адгезии между полимерными слоями в композиционной мембране?

4. При описании СЭМ микрофотографий (рис. 3.13) автор говорит о «микрогетерогенности» поверхности скола. Что имеется ввиду?

5. В таблице 3.7. представлены газотранспортные характеристики композиционных мембран на полиэфирной подложке. Мембраны из 12% растворов обладают селективностью к малым газовым молекулам, но плохо задерживают большую молекулу ремазола в процессе нанофльтрации. С чем это может быть связано? Ведь, как правило, поры схлопываются и больше не раскрываются в процессе нанофльтрации у предварительно высушенных и не импрегнированных мембран.

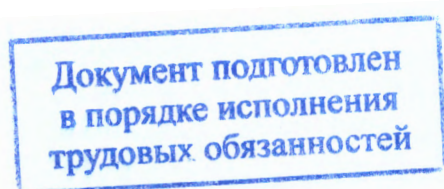
6. В диссертации и автореферате присутствуют опечатки. В диссертации присутствуют грамматические и стилистические ошибки, включая названия подразделов и таблиц: вставлена ссылка не на тот рисунок (рис. 3.5); важные рисунки, содержащие цветные иллюстрации (рис. 3.4-3.6) представлены в черно-белом виде. Не используются скобки в знаменателе для размерности проницаемости.

Замечания к работе не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. Представленная Т.С. Анохиной работа является актуальной по теме, законченной по характеру исследований в рамках поставленных задач и выполненной на высоком научном уровне. Экспериментальный материал представляется достоверным и оригинальным. Подходы к решению поставленных в диссертации задач хорошо продуманы. Интерпретация результатов сделана на основе современных научных представлений в сфере исследования мембранных процессов. Неправомерных заимствований в работе не выявлено.

Диссертационная работа «Создание целлюлозных мембран для процесса нанофльтрации в апротонных растворителях» по объему, актуальности, научной новизне и практической значимости отвечает всем требованиям пп. 9-14 Положения ВАК РФ «О порядке присуждения ученых степеней (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в редакции 21.04.2016 гг.)», а ее автор – Анохина Татьяна Сергеевна – заслуживает присуждение ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.18 «Мембраны и мембранная технология».

Официальный оппонент

к.х.н., доцент кафедры аналитической химии
Института Химии Санкт-Петербургского государственного университета
Пенькова Анастасия Владимировна
198504, Петродворец, Университетский пр. 26;
тел. +79516646747;
e-mail: a.penkova@spbu.ru



А.В. Пенькова
10.10.2019