

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Узденовой Аминат Магомедовны «Математическое моделирование сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах в гальванодинамическом режиме», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.2.2 – Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ

Актуальность темы исследования. Диссертационная работа Узденовой А.М. посвящена математическому моделированию сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах в гальванодинамическом режиме. Электромембранные процессы являются технологической основой электродиализных аппаратов, нано- и микрофлюидных устройств, которые применяются при очистке растворов, переработке сельскохозяйственной продукции, выполнении химических анализов и многих других сферах человеческой деятельности. При пропускании через мембранную систему интенсивных токов наблюдаются явления сверхпредельного переноса ионов (сопряженная конвекция и диссоциация молекул воды), которые оказывают влияние на эффективность функционирования таких систем. Поэтому для совершенствования существующих и разработки новых мембранных систем необходимы методы теоретического анализа сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах. При этом основная часть теоретических исследований сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах базируется на математических моделях для потенциодинамического режима, однако в практике и экспериментальных исследованиях широко используется гальванодинамический режим. В связи с этим, тема диссертационной работы Узденовой А.М., посвященная разработке математических моделей сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах в гальванодинамическом режиме, развитию численных методов решения краевых задач, соответствующих этим моделям, а также созданию комплекса программ для проведения вычислительных экспериментов по расчёту характеристик переноса ионов, является **актуальной**.

В рамках поставленной цели получены следующие основные результаты, составляющие **научную новизну** данной диссертационной работы:

1. Предложены методы математического моделирования сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах в гальванодинамическом режиме на основе краевых задач для системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона и Навье – Стокса,

позволяющие учитывать формирование расширенной области пространственного заряда (ОПЗ), развитие электроконвекции и реакцию диссоциации/рекомбинации молекул воды.

2. Представлены методы и алгоритмы численного решения краевых задач математических моделей переноса ионов в гальванодинамическом режиме: гибридный численно-аналитический метод решения краевых задач основе системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона; метод на основе замены уравнения Пуассона для потенциала электрического поля уравнением для напряжённости; метод и алгоритм численного решения на основе сочетания методов конечных элементов и последовательных приближений с разделением задачи на каждом временном шаге на отдельные подзадачи расчёта гидродинамических и электрохимических характеристик.

3. Разработан комплекс проблемно ориентированных программ для математического моделирования и анализа характеристик сверхпредельного переноса ионов и воды в мембранных системах в гальванодинамическом режиме с возможностью выбора размерности рассматриваемой области (одно- или двумерной), области мембранной системы (обедненный диффузионный слой у ионообменной мембраны или канал обессоливания), с учетом развития электроконвекции и/или диссоциации воды.

4. На основе предложенных математических моделей, методов и программ впервые проведены вычислительные эксперименты по расчету характеристик переноса ионов в мембранных системах в гальванодинамическом режиме при сверхпредельных токах и дана теоретическая интерпретация хронопотенциограмм и вольтамперных характеристик мембранных систем с учетом влияния электроконвекции и диссоциации воды.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость предложенных методов математического моделирования гальванодинамического режима определяется широкой сферой применения уравнений Нернста – Планка – Пуассона для описания переноса ионов, они могут использоваться при моделировании и теоретических исследованиях переноса ионов в мембранных, нано- и микрофлюидных устройствах. Предложенный автором численно-аналитический метод решения краевых задач моделей переноса ионов может быть применен для решения краевых задач в системах, характеризующихся пограничными областями с большими градиентами рассчитываемых величин. Практическая значимость разработанных автором методов математического моделирования сверхпредельного переноса ионов, методов и алгоритмов численного решения краевых задач соответствующих моделей, комплекса проблемно ориентированных программ определяется тем, что они могут быть использованы научно-исследовательскими группами и проектными организациями для повышения эффективности электродиализных систем, что подтверждается актами научно-

образовательной лаборатории «Ионообменные мембраны и процессы» ФГБОУ ВО «КубГУ», ЗАО «Карачаевский пивзавод».

Достоверность и обоснованность полученных результатов следует из корректной постановки задач, применения при разработке математических моделей уравнений, представляющих основные законы физики, проведения разноплановой верификации моделей. Результаты работы согласуются с экспериментальными и теоретическими данными других авторов в тех случаях, когда можно их сравнить. Результаты исследований прошли **апробацию** на конференциях разного уровня, по материалам диссертации опубликовано 29 статей в рецензируемых научных изданиях по профилю работы, рекомендованных ВАК РФ, получено 3 свидетельства о регистрации программы для ЭВМ. Выполнение определённых разделов диссертационной работы было поддержано грантами Российского научного фонда (проекты №23-29-00534, №14-19-00401) и Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 18-38-00572, № 18-58-16004, №14-08-31472, №13-08-96525, №12-08-31535, №13-08-96507).

Оценка содержания диссертационной работы. Содержание и структура представленной диссертации полностью соответствует требованиям к научно-квалификационной работе на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы (201 наименование), приложений; работа изложена на 244 страницах, содержит 69 рисунков и 11 таблиц. Автореферат и статьи, опубликованные на теме диссертации, полностью отражают ее содержание. Публикации по теме диссертации удовлетворяют требованиям п. 13 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842.

Во **введении** работы описаны актуальность и степень разработанности темы исследования, поставлены цель и задачи работы, обоснованы научная новизна, теоретическая и практическая значимость основных результатов, описаны степень достоверности и апробации результатов, сформулированы защищаемые положения, определен личный вклад автора.

В **первой главе**, построенной как обзор научной литературы по теме диссертации, показана роль явлений сверхпредельного переноса ионов в эффективном применении электромембранных процессов. Показано, что математическое моделирование переноса ионов в мембранных системах для разбавленных растворов электролитов в сверхпредельных токовых режимах должно учитывать формирования расширенной ОПЗ, развитие электроконвекции и реакцию диссоциации/рекомбинации молекул воды. Приведены и проанализированы основные работы, посвященные математическому

моделированию сверхпредельного массопереноса в электромембранных системах. Основное внимание автором уделено методам математического моделирования режима электрического поля в мембранной системе. Освещены проблемы математического моделирования сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах в гальванодинамическом режиме. Проведенный анализ российской и зарубежной научной литературы следует считать довольно полным.

Во **второй главе** автором излагается метод математического моделирования нестационарного переноса ионов в мембранных системах в одномерном случае. Предложено новое гальванодинамическое граничное условие краевой задачи для системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона, что позволило теоретически описать перенос ионов с учетом формирования расширенной ОПЗ в режиме постоянного сверхпредельного тока. На основе данного подхода разработаны математические модели нестационарного переноса ионов в диффузионном слое у ионообменной мембраны и в одномерном сечении электродиализного канала обессоливания в гальванодинамическом режиме. Модели позволяют рассчитать концентрации ионов, потенциал, плотность заряда и хронопотенциограммы с учётом формирования расширенной ОПЗ и диссоциации воды при сверхпредельных токах. На основе модели для сечения канала обессоливания выполнен анализ изменений ОПЗ в гальванодинамическом режиме от образования у поверхности ионообменных мембран до пробоя пространственного заряда. Автором получена приближенная формула для оценки времени пробоя пространственного заряда для гальваностатического режима с учётом селективных свойств мембраны.

В **третьей главе** автором излагается метод двумерного математического моделирования переноса ионов в мембранных системах в гальванодинамическом режиме на основе системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона и Навье – Стокса и гальванодинамического граничного условия. Согласно данному методу построены математические модели нестационарного переноса ионов и воды в слое раствора электролита у ионообменной мембраны и в канале обессоливания с учётом формирования расширенной ОПЗ, развития электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды при сверхпредельных токах. Верификация математических моделей выполнена сопоставлением результатов моделирования с аналитическими оценками значений предельной плотности тока, переходного времени, с экспериментальными хронопотенциограммами, а также сравнением характеристик переноса ионов в квазистационарном состоянии, которые были рассчитаны в потенцио- и гальваностатическом режимах при одинаковых параметрах системы. На основе результатов математического моделирования дана теоретическая интерпретация хронопотенциограмм

и вольтамперных характеристик мембранных систем, а также влияния электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды на характеристики переноса ионов.

Четвертая глава описывает предложенные автором новые эффективные методы и алгоритмы численного решения краевых задач математических моделей сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах в гальванодинамическом режиме. Сформулирован гибридный численно-аналитический метод решения краевых задач математических моделей переноса ионов на основе системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона, суть которого заключается в сращивании численного решения в электронейтральной области и расширенной ОПЗ и аналитического решения в квазиравновесной ОПЗ. Показано, что данный метод позволяет значительно сократить вычислительную трудоемкость рассматриваемых математических моделей. Также в этой главе предложен метод и алгоритм численного решения краевых задач математических моделей на основе замены уравнения Пуассона для потенциала электрического поля нестационарным уравнением для напряженности. Автором показано, что данный подход позволяет достичь требуемую точность численного решения краевых задач моделей переноса ионов при меньшем количестве элементов вычислительной сетки по сравнению с методами на основе решения уравнения Пуассона для потенциала.

В **пятой главе** диссертации описывается разработанный комплекс проблемно ориентированных программ для выполнения вычислительных экспериментов по расчету характеристик переноса ионов в мембранных системах в гальванодинамическом режиме. Приведено описание архитектуры комплекса программ и каждой его составляющей в парадигме объектно-ориентированного подхода проектирования. Разработанные программы позволяют выполнять вычислительные эксперименты по расчёту полей концентрации ионов, электрического потенциала, течения раствора электролита, хронопотенциограмм и других характеристик переноса ионов с учётом формирования расширенной ОПЗ, развития электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды в гальванодинамическом режиме. Особое внимание уделено обработке и экспорту результатов моделирования.

Предложенные математические модели, методы их численного решения и программная реализация, а также перспективы дальнейшего развития исследований отражены в основных выводах по работе, приведенных в **заключении**.

Приложения содержат акты об использовании результатов работы в научной, образовательной и производственной деятельности, а также свидетельства о регистрации программ для ЭВМ.

Замечания и вопросы:

1. В работе представлен значительный объем результатов в области моделирования переноса ионов в мембранных системах. Рассчитаны хронопотенциограммы на основе ряда математических моделей с учетом различных механизмов образования и переноса ионов (диссоциация / рекомбинация молекул воды, электроконвекция) в различной геометрии (одномерной / двумерной, при наличии одной / двух ионообменных мембран). Однако сравнение расчетных данных с экспериментом проводится лишь в отдельных случаях (только на рис. 3.13, 4.5, 5.11). Не совсем понятно, почему автор не использовала многочисленные экспериментальные результаты в области сверхпредельного переноса ионов, полученные в Кубанском государственном университете, а также в работах других исследовательских групп, для более широкой и полной верификации разработанных моделей и численных алгоритмов.

2. Теоретическая (рассчитанная с использованием предлагаемой автором модели) и экспериментальная хронопотенциограммы характеризуются схожим поведением, на кривых выделяются подобные характерные участки: монотонный медленный рост скачка потенциала, обусловленный электродиффузионным обессоливанием раствора; переходный участок, связанный с развитием электроконвекции; квазистационарное состояние, когда скачок потенциала колеблется относительно некоторого постоянного значения. При этом переходный участок, связанный с развитием электроконвекции, отличается значительно, что автор объясняет геометрической и электрической неоднородностью поверхности реальной мембраны. Возможно ли расширение предлагаемых подходов моделирования для описания переноса ионов в системах с гетерогенными ионообменными мембранами? Имеются ли какие-то упрощенные подходы для учета подобных эффектов (например, в одномерных моделях)?

3. Автором создан комплекс программ для моделирования и анализа сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах в гальванодинамическом режиме. В тексте указано, что он использует возможности среды для численного моделирования физических процессов методом конечных элементов Comsol Multiphysics. Означает ли это, что для работы комплекса (например, на предприятии) необходимо покупка лицензионной версии Comsol Multiphysics? В частности, в приложении к работе приводится акт об использовании программного комплекса в ЗАО «Карачаевский пивзавод». Может ли какая-то часть комплекса работать независимо от Comsol? Вопрос является актуальным в условиях, когда зарубежные расчетные пакеты становятся недоступными в связи с введением санкций. Насколько трудоемкой является «привязка» разработанного пакета к другой среде вычислений?

4. На стр. 10 автор указывает, что «В безразмерном виде для допредельного тока такое преобразование соответствует преобразованию сингулярно возмущенного уравнения условно устойчивого типа в критическом случае к сингулярно возмущенному уравнению условно устойчивого типа». Здесь хотелось бы получить более подробное разъяснение, почему стационарное уравнение Пуассона соответствует условно устойчивому типу в критическом случае, а уравнение для напряженности электрического поля соответствует условно устойчивому типу.

5. В параграфе 3.4 при анализе переноса ионов в слое раствора электролита показано, что электроконвекция и реакции диссоциации/рекомбинации ослабляют интенсивность друг друга. При этом недостаточно внимания уделено тому, влияние какого из этих явлений на перенос ионов проявляется раньше.

6. В разделе 4.1, пункт 3 в граничном условии (4.11) для концентрации противоионов рассматривались значения как большие, так и меньшие по отношению к концентрации C_0 соли в растворе. Для заряженных мембран в силу условий Доннана концентрация противоионов всегда больше C_0 , поэтому не совсем понятен физический смысл выбора меньших концентраций. Рассматривался ли автором какой-либо другой механизм изменения концентрации ионов на границе мембрана / раствор (например, стерический эффект)?

7. Не совсем понятна физическая обоснованность замены условий постоянной концентрации ионов на поверхности мембраны (2.25) на «мягкие» условия (4.10) равенства нулю производных от концентраций по нормали к мембране.

Имеются также ряд замечаний по оформлению:

1. Не указана связь между цветом и концентрацией ионов (легенда) на рис. 3.4, 3.8, 3.18, 4.9.

2. Имеются ряд неточностей и опечаток (например, ссылка на граничное условие (3.14) на стр. 72 вместо граничного условия (3.15); стр. 80 «стационарное» вместо «стационарного»; стр. 138 – «ток» вместо «тока», стр. 202 – «влияние» вместо «влияния» и др.).

Указанные замечания носят рекомендательный и дискуссионный характер, поэтому не снижают положительную оценку диссертации.

Заключение

Диссертация А.М. Узденовой является оригинальной и законченной научно-квалификационной работой, в которой развито новое научное направление математического моделирования сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах в гальванодинамическом режиме, что можно квалифицировать как научное

достижение. Тема и содержание диссертации соответствует научной специальности 1.2.2. «Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ».

Диссертационная работа Узденовой Аминат Магометовны на тему «Математическое моделирование сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах в гальванодинамическом режиме» соответствует критериям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 (со всеми действующими изменениями), предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени доктора наук. Автор диссертационной работы, Узденова Аминат Магометовна, заслуживает присуждения учёной степени доктора физико-математических наук по специальности 1.2.2. Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ.

Официальный оппонент

Доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник отдела Вычислительной физики обособленного подразделения «Институт вычислительного моделирования Сибирского отделения Российской академии наук» Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»



Рыжков Илья Игоревич

«12» 09 2024 г.

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», обособленное подразделение «Институт вычислительного моделирования Сибирского отделения Российской академии наук»

Почтовый адрес: 660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, стр. 44

тел.: 8-(391) 243-27-56,

e-mail: rii@icm.krasn.ru

Я, Рыжков Илья Игоревич, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.



Рыжков Илья Игоревич

«12» 09 2024 г.

Личную подпись Рыжкова Илья Игоревича заверяю

Зам. директора ИВМ СО РАН по научной работе

кандидат технических наук



Исаев Сергей Владиславович