

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Горобченко Андрея Дмитриевича на тему «Нестационарный перенос анионов ортофосфорной кислоты через анионообменные мембраны при электродиализе», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

Мембранные процессы являются неотъемлемой частью технологий нулевого сброса, которые становятся все более привлекательными для промышленности в связи с тенденцией к переходу общества от экономики линейного цикла к циркулярной экономике. Интеграция мембранных методов, в частности электродиализа, в современные технологические циклы позволит оптимизировать производство целевой продукции путем переработки побочных продуктов и отходов производства с получением вторичного сырья. Из актуальных теоретических и прикладных исследований известно, что электродиализ растворов, содержащих анионы ортофосфорной кислоты, сопровождается рядом эффектов, которые не наблюдаются при электродиализе растворов сильных электролитов. К этим эффектам относится генерация ионов водорода и гидроксила при любых токах, медленный переход мембранной системы в стационарное состояние, низкие выходы извлекаемого фосфора по току и другие.

Неполное понимание данных эффектов усложняет отсутствие общих математических моделей электрокинетики и электрогидродинамики мембранных процессов. На данный момент нет консенсуса о том, какие эффекты и в каких случаях обязательно должны быть учтены, а какие могут быть проигнорированы. В этой связи для многих новых экспериментальных явлений приходится пересматривать некоторые привычные закономерности и формулировать новые математические модели. Теоретические исследования также затрудняет жесткость систем дифференциальных уравнений, составляющих математические модели. Численное решение этих систем уравнений порой требует значительных вычислительных ресурсов и сопряжено со всевозможными численными неустойчивостями.

Диссертационная работа соискателя посвящена как экспериментальному, так и теоретическому исследованию закономерностей переноса анионов ортофосфорной кислоты через анионообменные мембраны, что обуславливает ее актуальность.

В результате проведенного исследования Горобченко А.Д. была разработана одномерная нестационарная математическая модель, основанная на системе уравнений Нернста-Планка-Пуассона и учитывающая протекание реакций переноса протона между анионами многоосновной кислоты и молекулами воды. Эта модель играет ключевую роль в работе соискателя и, наряду с экспериментальными методами, используется как эффективный инструмент для исследования поведения электромембранных систем в фосфатсодержащих растворах. Путем анализа и теоретической интерпретации экспериментальных данных вольтамперометрии установлено, что диссоциация анионов ортофосфорной кислоты при их попадании в анионообменную мембрану обуславливает интенсивное выделение протонов в обеденный раствор. Последнее существенно снижает сопротивление электромембранной системы и может приводить к отрицательному дифференциальному сопротивлению. Исследование также показало, что протонирование фосфат-анионов, попадающих из анионообменной мембраны в обогащенный раствор, способствуют локальному росту pH у межфазной границы и, как следствие, фаулингу анионообменных мембран со стороны камер концентрирования электродиализаторов. Все описанные в данном параграфе результаты являются новыми в области мембранной электрохимии, что подтверждает научную новизну диссертационного исследования Горобченко А.Д.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в выявлении закономерностей и особенностей поведения электромембранных систем с фосфатсодержащими растворами, не характерных для систем с сильными электролитами. Среди них: замедленный выход фосфатсодержащих электромембранных систем в стационарное состояние, причиной которого являются медленная диффузия фосфат-анионов в мембране и реакции переноса протона, приводящие к значительному изменению ионного состава мембраны; значительное снижение выхода фосфора по току из-за роста доли двухзарядных фосфат-анионов в мембране по мере достижения системой стационарного состояния; фаулинг анионообменных мембран при относительно низких токах, когда в системе не развивается каталитическая диссоциация воды. Кроме того, в работе показаны

результаты, объясняющие некоторые преимущества нестационарных режимов электролиза, а соискателем дана вполне аргументированная рекомендация уделять больше внимания развитию этих режимов в практике электролизного извлечения фосфора.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечена использованием классических теоретических подходов при моделировании мембранных систем и неоднократно апробированных экспериментальных методов с применением высокоточного оборудования. Полученные в работе экспериментальные данные сопоставлены и количественно согласуются с результатами математического моделирования, а также не противоречат фундаментальным законам мембранной электрохимии. При теоретической интерпретации экспериментальных данных параметры модели определялись из результатов независимых экспериментов. Также достоверность результатов диссертации подтверждается их публикацией в высокорейтинговых рецензируемых журналах. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертационной работы соискателя.

Оценка содержания диссертационной работы.

Диссертационная работа Горобченко А.Д. изложена на 139 страницах печатного текста и содержит введение, пять глав, заключение, приложение, список литературы (214 наименований). По результатам работы опубликовано 13 печатных работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендуемых ВАК РФ, 8 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Во введении определены цель и задачи диссертационной работы, а также сформулированы обязательные части по актуальности, степени разработанности, научной новизне, теоретической и практической значимости работы, методологии и методам диссертации, положениям, выносимым на защиту, степени достоверности результатов проведенных исследований.

Глава 1 содержит обзор отечественной и зарубежной научной литературы, который отражает современные достижения и проблемы в области электролизной переработки фосфатсодержащих растворов. Изложены подходы к теоретическому описанию переноса ионов через ионообменные мембраны, в том числе, с учетом протекания химических реакций в электромембранных системах.

Обсуждаются причины и способы избегания фаулинга ионообменных мембран в электродиализных процессах.

В главе 2 обоснован выбор ионообменных мембран, а также выбор концентрации и pH рабочего раствора соли ортофосфорной кислоты. Подобран набор классических и информативных экспериментальных методов, таких как вольтамперометрия, хронопотенциометрия и метод определения парциальных плотностей тока ионов в растворе и мембране. Описаны методики выполнения экспериментов и обработки данных, в том числе организация установок для реализации вышеперечисленных экспериментальных методов.

В главе 3 представлена разработанная соискателем одномерная нестационарная математическая модель переноса ионов соли многоосновной кислоты через ионообменные мембраны. Проведена экспериментальная верификация этой модели с помощью полученных динамических суммарных и парциальных вольтамперных характеристик анионообменной мембраны в растворе соли ортофосфорной. На основе анализа и теоретической интерпретации экспериментальных данных делаются выводы природе двух предельных токов в фосфатсодержащих электромембранных системах. Обнаружено возникновение отрицательного дифференциального сопротивления, установленной причиной которого является выделение протонов из анионообменной в обогащенный раствор в результате диссоциации переносимых фосфат-анионов. Показано, что в случае мембранных систем с растворами солей ортофосфорной кислоты получение статической вольтамперной характеристики требует на порядок больше времени, чем в случае систем с солями сильных одноосновных кислот.

Глава 4 фокусируется на исследовании причин длительного выхода электромембранных систем с растворами солей ортофосфорной кислоты в стационарное состояние. Предложена модификация разработанной математической модели, позволяющая косвенно учесть электроконвективный перенос ионов в электромембранной системе при сверхпредельных токовых режимах. Представлены хронопотенциограммы анионообменной мембраны в растворе соли ортофосфорной кислоты и проведена их теоретическая интерпретация с помощью модифицированной модели. Проведен анализ изменения во времени потоков фосфора через эту анионообменную мембрану. Показано, что индуцированная током диссоциация анионов ортофосфорной кислоты с течением времени приводит к медленной замене однозарядных фосфат-анионов в анионообменной мембране на двухзарядные. Установлено, что значительные изменения ионного состава

мембраны лимитируют переход системы в стационарное состояние, а увеличение потока двухзарядных фосфат-анионов за счет уменьшения потока однозарядных снижает выход фосфора по току.

Глава 5 посвящена теоретической и экспериментальной проверке гипотезы о том, что реакции переноса протона между анионами ортофосфорной кислоты и молекулами воды могут спровоцировать осаждение труднорастворимых фосфатсодержащих веществ на поверхности анионообменной мембраны. Представлены результаты измерений скачка потенциала на анионообменной мембране в ходе трех- и десятичасовых экспериментов по электродиализу многокомпонентного раствора, содержащего катионы кальция и анионы ортофосфорной кислоты. Проведен анализ поверхности образцов анионообменных мембран после их длительной проработки под током. Для теоретической интерпретации результатов экспериментов разработанная математическая модель была дополнена уравнением для расчета концентрации катионов жесткости. Экспериментально и теоретически показано, что при электродиализе фосфат- и кальцийсодержащего раствора фаулинг анионообменных мембран может развиваться в обогащенном растворе в условиях, когда плотность тока ниже эмпирической предельной плотности тока. Установленной причиной является реакция протонирования двухзарядных фосфат-анионов, сопровождающая протекание тока через анионообменную мембрану, что способствует локальному росту pH в обогащенном растворе.

В заключении сформулированы основные результаты проведенной диссертационной работы в области мембранной электрохимии.

Содержание диссертационной работы А.Д. Горобченко позволяет говорить о том, что все поставленные задачи выполнены и основная цель исследования полностью достигнута, однако, есть несколько замечаний и вопросов:

1. На стр. 34, в формуле (14) приводится определение числа Рэлея, которое не может адекватно описывать процессы в предельных режимах, так как не учитывает толщину расширенной зоны пространственного заряда. Далее соискатель приводит критическое число Рэлея, равное 1708, которое справедливо только для натуральной конвекции. В случае учёта электрокинетических эффектов эта величина может значительно варьироваться. Впрочем, данный пункт раздела никак не влияет на результаты диссертации, поэтому соискателю вообще не стоило добавлять в него излишнюю конкретику.

2. На странице 59 написано, что введение коэффициентов активности в уравнение Нернста-Планка позволяет учитывать некоторые специфические взаимодействия ионов с компонентами мембраны. Однако нет пояснения о каких взаимодействиях идет речь.

3. В разделе 3.5 на основании результатов моделирования делается вывод, что для получения статической вольтамперной характеристики исследуемой фосфатсодержащей мембранной системы может потребоваться не менее 8 ч. Возможно ли это проверить экспериментально?

4. На Рисунке 15а имеются заметные расхождения между расчетными и экспериментально определенными парциальными токами протонов, однако автор говорит о хорошем количественном согласии результатов эксперимента и моделирования. Если эти расхождения находятся в пределах экспериментальной ошибки, то следовало нанести доверительные интервалы для этих экспериментальных данных.

5. На Рисунке 30 имеется одно СЭМ изображение, показывающее большой кристалл дикальцийфосфата дигидрата, образовавшийся при токе $1.5j_{\text{lim}}$. Насколько воспроизводимо образование крупных кристаллов при этой плотности тока?

Также имеется несколько опечаток:

6. На стр. 6 должно быть «зарядовое число иона», а в формуле (21) пропущены множители перед концентрациями, соответствующие зарядовым числам разных типов ионов.

Перечисленные вопросы и замечания не влияют на общую положительную оценку работы, носят уточняющий и рекомендательный характер и не ставят под сомнение обоснованность научных положений и выводов.

Заключение.

Диссертационная работа Горобченко Андрея Дмитриевича представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой содержится решение актуальной научной задачи электрохимии, имеющей существенное значение для развития теории и приложений электромембранных процессов переработки фосфатсодержащих растворов. Полученные автором результаты, выводы и рекомендации в полной мере обоснованы.

Официальный оппонент считает, что по научному уровню, актуальности, новизне результатов и их теоретической и практической значимости

диссертационная работа «Нестационарный перенос анионов ортофосфорной кислоты через анионообменные мембраны при электродиализе» соответствует паспорту специальности 1.4.6. Электрохимия в частях 1, 4, 5, 7, а также отвечает требованиям п.п. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в текущей редакции), а ее автор, Горобченко Андрей Дмитриевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия.

Официальный оппонент:

кандидат физико-математических наук (специальность 01.02.05 «Механика жидкости, газа и плазмы»), старший научный сотрудник лаборатории электро- и гидродинамики микро- и наномасштабов Краснодарского филиала Финуниверситета

Ганченко Георгий Сергеевич



03.12.2024

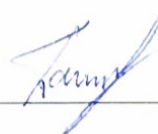
Краснодарский филиал федерального государственного образовательного бюджетного учреждения высшего образования «Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации»

Почтовый адрес: 350051, Краснодарский край, г. Краснодар, ул. Шоссе Нефтяников, д. 32

Телефон: +7 (861) 215-63-60; эл. почта: Krasnodar@fa.ru



Я, Ганченко Георгий Сергеевич, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.



Г.С. Ганченко