

УТВЕРЖДАЮ

И.о. проректора по научной

и исследовательской деятельности

ФГАОУ ВО «Южный федеральный

университет»,

д-р хим. наук

А.В. Метелица



«7» декабря 2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

на диссертационную работу Гиль Виолетты Валерьевны

«Влияние природы электролита на электроконвективный перенос ионов в системах, содержащих ионообменные мембраны с гетерогенной и гомогенизированной поверхностями», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия (химические науки)

Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа Гиль Виолетты Валерьевны представляет собой исследование в области мембранной электрохимии, направленное на получение новых знаний о влиянии природы электролита и свойств поверхности мембраны на конвективный перенос ионов, индуцированный внешним электрическим полем, а именно на механизм и интенсивность электроконвекции. Такая информация важна для практики электродиализа, поскольку электроконвекция является основным механизмом увеличения массопереноса ионов соли при использовании сверхпредельных токовых режимов в процессах электродиализной переработки разбавленных растворов. Изучение особенностей развития электроконвекции в растворах, содержащих многозарядные ионы, является, безусловно, актуальной задачей ввиду широкого применения электродиализа в разнообразных сферах хозяйственной деятельности, где электродиализной переработке подвергаются растворы, содержащие многовалентные ионы.

Актуальность темы диссертационного исследования подтверждается поддержкой тематики, в рамках которой выполнена настоящая работа, грантами РФФИ (проект № 17-08-01442), РНФ (проект № 14-19-00401) и Минобрнауки России в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (проект RFMEFI59317X0008).

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации

Диссертационная работа Гиль В.В. выполнена с использованием современных взаимодополняющих методов. Основу научных положений, выводов и заключений, содержащихся в диссертации, составляет совокупность систематических исследований, реализованных с применением комплекса экспериментальных методик и теоретических оценок. Вышеперечисленные характеристики данного исследования, наряду с

привлечением достаточно большого числа российских и международных литературных источников по теме диссертации, позволяют сделать заключение о достоверности и обоснованности теоретических положений, выводов и рекомендаций, содержащихся в рецензируемой диссертационной работе.

Научная новизна и практическая значимость диссертационного исследования

Основные результаты и рекомендации настоящей диссертации имеют несомненную новизну. К наиболее важным научным результатам следует отнести:

- Выявление зависящих от природы электролита параметров раствора, которые определяют интенсивность электроконвекции у поверхности мембраны: число гидратации противоиона влияет на интенсивность электроконвекции, инициированной электроосмотическим скольжением; отношение коэффициентов диффузии противоиона и коиона определяет величину остаточного пространственного заряда, ответственного за развитие объемной электроконвекции.

- Получение экспериментальных доказательств и представление теоретического обоснования зависимости механизма электроконвекции от плотности тока: показано, что при плотностях тока, близких к предельному, доминирующим механизмом электроконвекции является электроосмотическое скольжение, а при существенном превышении предельной плотности тока значимой становится объемная электроконвекция.

- Определение параметров тонкой структуры обедненного диффузионного слоя у поверхности мембраны в сверхпредельных токовых режимах в зависимости от природы электролита. Параметры были найдены с помощью разработанной диссертантом математической модели; установлена их корреляция с параметрами вольтамперных характеристик исследованных мембран в разных растворах электролитов.

Необходимо также отметить, что результаты изучения влияния гомогенизации поверхности гетерогенной мембраны на электроконвективный перенос в растворах различных электролитов представляют не только фундаментальный, но и практический интерес, так как открывают возможности для создания и эффективного использования ионообменных мембран нового поколения. Разработанная соискателем программа для ЭВМ «Расчет толщины диффузионного слоя и его составляющих зон в мембранной системе при электродиализе растворов, содержащих многозарядные ионы» может быть использована для проведения расчетов и оптимизации режимов работы электромембранных аппаратов, что также подчеркивает практическую значимость работы.

Структура и основная характеристика диссертационной работы

Диссертационная работа Гиль В.В., выполненная в Кубанском государственном университете, по содержанию и структуре отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата наук. Работа состоит из введения, списка использованных обозначений и сокращений, 5 глав, заключения и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 100 страниц машинописного текста, включая 26

рисунков и 5 таблиц. Библиографический список содержит 141 наименование литературных источников.

Во введении автор аргументированно формулирует обязательные положения по актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости работы, четко определяет цель и задачи исследования.

В первой главе проведен обзор научной литературы, касающейся заявленных в работе задач. Анализ большого числа работ, посвященных механизмам сверхпредельного переноса тока в электромембранных системах, в частности явлению электроконвекции, влиянию свойств поверхности ионообменных мембран на сверхпредельный массоперенос, а также специфике переноса многовалентных ионов через мембраны, позволяет заключить, что соискатель хорошо владеет информацией, отражающей современный уровень исследований в этой области.

Во второй главе подробно описаны экспериментальные методики и способы обработки и интерпретации экспериментальных данных. Приведены характеристики изучаемых растворов и мембран. Описана методика модифицирования мембраны МК-40_{MOD}, приведена детальная сравнительная характеристика модифицированной и серийно выпускаемой мембран.

В третьей главе приведены результаты хронопотенциометрических измерений, а также их обсуждение. Согласно экспериментальным данным при временах, меньших переходного времени, в случае модифицированной мембраны МК-40_{MOD} в растворах хлорида кальция и хлорида магния на начальных участках хронопотенциограмм при плотности тока, близкой к предельной, наблюдаются локальные осцилляции скачка потенциала. Такие «локальные максимумы» возникают при скачках потенциала и временах, значительно меньших тех, при которых можно ожидать развитие электроконвекции по механизму неустойчивости Рубинштейна-Зальцмана, что позволяет автору отнести причину их появления к равновесной электроконвекции. Различия между начальными участками хронопотенциометрических кривых исследуемых мембран объясняются отличиями свойств их поверхностей, которые влияют на развитие электроконвекции по электроосмотическому механизму. Анализ квазистационарных участков хронопотенциограмм позволяет автору сделать вывод, что число гидратации противоиона определяет процесс развития неравновесной электроконвекции.

В четвертой главе установлено, что более интенсивная в случае сильно гидратированных ионов электроконвекция приводит к ослаблению генерации ионов H^+ , OH^- на границе мембрана/обессоливаемый раствор. Гомогенизация поверхности мембраны приводит к частичному подавлению генерации H^+ и OH^- ионов в растворах всех исследованных электролитов. На основе анализа вольтамперных характеристик сделаны выводы о том, что: для всех исследованных электролитов электроконвекция более интенсивна в случае модифицированной мембраны МК-40_{MOD} по сравнению с исходной мембраной МК-40; электроконвекция усиливается в ряду катионов $Na^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+}$ для обеих изученных мембран. Результаты визуализации

электроконвективных вихрей с использованием микрофлюидной ячейки свидетельствуют о том, что при фиксированном напряжении более крупные вихри образуются в случае более гидратированного иона.

В пятой главе проводится исследование структуры диффузионного пограничного слоя у поверхности мембраны с использованием новой математической модели переноса, разработанной диссертантом для случая многозарядных ионов и экспериментальных вольтамперных характеристик, а также приводятся результаты численного моделирования вольтамперных характеристик и их анализ. Показано, что с уменьшением отношения коэффициентов диффузии противоиона и коиона в ряду $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ плотность остаточного пространственного заряда в электронейтральной зоне диффузионного пограничного слоя увеличивается, а значит растет интенсивность объемной электроконвекции. Более сильная объемная электроконвекция может служить причиной уменьшения в указанной последовательности общей толщины диффузионного пограничного слоя и толщины расширенной области пространственного заряда при фиксированном значении скачка потенциала. Численное моделирование вольтамперных характеристик в совокупности с результатами экспериментальных исследований и анализа структуры диффузионного пограничного слоя позволило автору прийти к выводу, что при плотностях тока, близких к предельному, доминирует электроконвекция, развивающаяся по электроосмотическому механизму, а объемная электроконвекция становится значимой при достаточно высоких скачках потенциала.

В заключении приведены основные выводы, адекватно отражающие результаты проведенных исследований.

Рекомендации по практическому использованию результатов и выводов, приведенных в диссертации

Результаты и научные выводы диссертационной работы Гиль Виолетты Валерьевны могут быть использованы для разработки новых ионообменных мембран в целях повышения эффективности электродиализной переработки жидких сред пищевой промышленности, а также сточных вод металлургических, горнодобывающих и других производств, в том числе для определения оптимальных режимов эксплуатации ионообменных мембран.

Полученные Гиль В.В. результаты могут быть полезны для научных и учебных организаций, а также предприятий, работающих в области разработки новых ионообменных мембран широкого спектра применения. Среди них можно отметить химические факультеты Московского, Ставропольского, Воронежского государственных университетов, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН и др.

По содержанию рецензируемой диссертационной работы имеются некоторые замечания и вопросы:

1. Во второй главе при описании исследуемых растворов приводятся значения чисел гидратации ионов. Неясно, почему были выбраны именно эти значения, тогда как в

литературных источниках имеются данные о числах гидратации, определенных различными методами, причем между величинами, полученными разными методами, имеются значительные расхождения.

2. В тексте работы не приводится объяснение, чем обусловлена геометрическая неоднородность поверхности модифицированной гомогенной пленкой мембраны. Согласно данным таблицы 3, расстояние между двумя соседними «выступами» на поверхности мембраны в набухшем состоянии в случае МК-40_{MOD} имеет гораздо меньшее значение, чем для мембраны МК-40. (Эти данные нуждаются в пояснении, так как мембрана МК-40 выступает в качестве мембраны-подложки для модифицированной мембраны.)

3. Почему результаты визуализации электроконвективных вихрей с использованием микрофлюидной ячейки не приводятся для раствора хлорида натрия? Если оценка геометрических параметров вихрей должна подтвердить результаты исследования электрохимических характеристик, следовало бы провести эксперименты со всеми исследуемыми электролитами.

4. В тексте диссертации имеется ряд неточностей и опечаток. Например, на стр. 59 при обсуждении степени гидрофильности мембран ошибочно приводится ссылка на таблицу 1 «Некоторые характеристики ионов и содержащих их растворов электролитов...», вероятно, вместо ссылки на таблицу 3 «Характеристики мембран МК-40 и МК-40_{MOD}...»; на стр. 60, 61 неверно даны ссылки на уравнение Санда, вместо «уравнение (3)» следует писать «уравнение (10)»; на стр. 68 также допущены ошибки при указании номеров уравнений, вместо «уравнение (4)» следует писать «уравнение (11)», вместо «уравнение (5)» следует писать «уравнение (12)».

Следует отметить, что указанные замечания носят частный характер и не ставят под сомнение основные результаты выполненной диссертационной работы.

Заключение о соответствии диссертации требованиям Положения о присуждении ученых степеней

На основании проведенного обсуждения диссертационная работа Гиль В.В. может быть оценена как законченный научный труд, который вносит заметный вклад в изучение влияния природы электролита на электроконвективный перенос ионов вблизи катионообменных мембран, отличающихся свойствами поверхности. Представленная научная квалификационная работа выполнена на высоком профессиональном уровне. Полученные в диссертации результаты полностью отвечают поставленным цели и задачам. Работу отличают использование разнообразных экспериментальных методов и теоретических оценок, привлечение современных представлений для интерпретации полученных экспериментальных данных и результатов расчетов.

Диссертация написана хорошим научным языком и аккуратно оформлена. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Положения, выносимые на защиту, и основные результаты рецензируемой работы достаточно полно отражены в 13 печатных работах, в том числе в 3 статьях в рецензируемых научных журналах,


входящих в перечень ВАК и индексируемых в WoS и Scopus. Две статьи опубликованы в высокорейтинговых журналах первого квартала. Материалы диссертации доложены на профильных международных конференциях и всероссийских конференциях с международным участием.

Диссертационная работа Гиль Виолетты Валерьевны «Влияние природы электролита на электроконвективный перенос ионов в системах, содержащих ионообменные мембраны с гетерогенной и гомогенизированной поверхностями» удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-14 Положения «О присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в ред. постановления Правительства РФ от 21.04.2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор Гиль В.В. заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия.

Отзыв подготовлен доцентом кафедры электрохимии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», кандидатом химических наук (специальность 02.00.05 – электрохимия), Скибиной Лилией Михайловной (344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7. Тел. 8 (863) 297-51-49, e-mail: skibina@sfnedu.ru).

Отзыв обсужден и утвержден на заседании кафедры электрохимии химического факультета ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» (протокол № 15 от 5 декабря 2018 г.).

Зав. кафедрой электрохимии
химического факультета
Южного федерального университета
д-р хим. наук, профессор


Бережная Александра Григорьевна


05.12.2018
Зеринской А.Г.
ЗАВЕРЯЮ:
«05» 12 2018 г.