

ВІДГУК

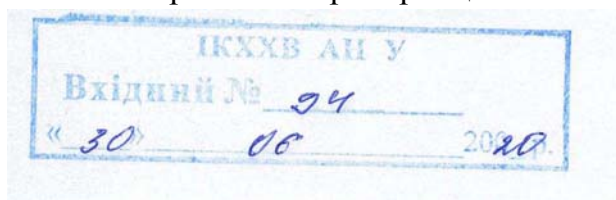
офіційного опонента на дисертаційну роботу **Лисенко Лариси Леонідівни** "Колоїдно-хімічні принципи управління поляризаційними та електрокінетичними явищами в водних дисперсних та мембранних системах",
представлену на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук
за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія

Актуальність роботи. Електрокінетичні явища є одними з основних об'єктів вивчення в колоїдної хімії, вони досить повно досліджені як теоретично, так і експериментально, однак, існують питання, відповіді на які дозволять розширити фундаментальні уявлення про електрокінетичні явища, а також сприяти вирішенню ряду практичних задач.

До методів, які базуються на застосуванні електричного поля, відносяться електроочищення концентрованих та розбавлених дисперсних систем від заряджених і незаряджених домішок, електрозневоднення концентрованих дисперсій, електрофільтрування заряджених домішок та ін. Оскільки при обробці дисперсних систем, що характеризуються набором особливих властивостей (велика площа поверхні дисперсних частинок, високі значення аеро- та гідродинамічного опорів, наявність мінеральної та органічної складових) або при наявності вимог до якості кінцевих продуктів застосування інших методів часто не дозволяє забезпечити досягнення необхідних результатів, розвиток електрообробки є доцільним. Актуальність виконаної роботи пов'язана з тим, що управління поляризаційними процесами й електрокінетичними явищами, які визначають кінетику масообмінних процесів, що протікають у дисперсіях при накладенні на них зовнішнього електричного поля, дозволить підвищити ефективності методів обробки з його використанням.

Крім традиційних методів, значний інтерес представляє застосування електрокінетичних явищ в інноваційних галузях. Так, наприклад, перспективним є розвиток мікрофлюїдики, пов'язаної зі створенням систем, що дозволяють працювати з нано- і мікролітровими об'ємами рідини.

Наукова новизна роботи полягає в розробці комплексних теоретико-експериментальних підходів, що дозволяють управляти перебігом нестационарних поляризаційних та електрокінетичних процесів в дисперсних і мембранних системах при їх електрообробці.



Зокрема, на основі вивчення закономірностей протікання поляризаційних процесів у багатокомпонентній системі, що поєднує структурні елементи з різною геометрією, об'ємними та поверхневими властивостями (іонообмінні мембрани, заряджена діафрагма, іоніт), визначений варіант їх взаємного розташування, що забезпечує таку концентраційну поляризацію у системі, та, відповідно, локальні напруженості електричного поля, при яких електроосмотичний потік має стабільний характер та високу швидкість. При цьому отримана залежність швидкості від загальної напруги становить $U^{3,5}$, що на даний момент є найсильнішою з відомих нелінійних залежностей.

Проведено теоретико-експериментальне дослідження електрофільтрування заряджених домішок у мембранному каналі. На основі виконаних розрахунків доведено, що зростання ефективності процесу за рахунок підвищення напруги носить виражений сублінійний характер, який зумовлений особливостями концентраційної поляризації мембран. Встановлені основні закономірності безперервного електрофільтрування заряджених домішок за умови збереження текучості осаду, що утворюється.

Проведений аналіз швидкостей гідродинамічного потоку вихідної води, електроосмосу й електрофоретичного руху бактерій в порах зарядженої діафрагми, яка використовується для поділу катодного й анодного просторів при електрохімічному знезараженні води. Виявлені закономірності масопереносу в залежності від напрямку прикладеного електричного поля. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено збільшення потоку фільтрату при забезпеченні зустрічного руху гідродинамічного і електроосмотичного потоків.

Теоретично обґрунтована та експериментально підтверджена можливість електрогідродинамічного регулювання рН порового розчину концентрованих дисперсних систем, застосування якого забезпечує максимальну швидкість транспортних процесів при видаленні з них як заряджених, так і незаряджених домішок. Доведено, що час, який потрібен для встановлення заданих значень рН порового розчину, можна змінювати шляхом варіювання концентрації електроліту та швидкості його прокачування через електродні камери. При цьому також здійснюється регулювання сили струму в системі.

Експериментально доведено, що використання електрогідродинамічного регулювання рН порового розчину забезпечує стабільне транспортування заряджених і незаряджених домішок і досягнення заданого ступеня очищення концентрованих дисперсій. Показано, що оптимізація співвідношення ступеня очищення та енерговитрат на його забезпечення досягається шляхом підбору відповідних параметрів регулювання з урахуванням властивостей дисперсної системи.

На основі аналізу електрокінетичних та електричних властивостей дисперсних систем запропоновано умови, реалізація яких забезпечує інтенсифікацію електроосмотичного перенесення вологі при електробаромембранному зневодненні дисперсних систем. Результат досягається за рахунок перерозподілу електричного поля шляхом внесення в дисперсію сильнозаряджених добавок.

Практичне значення. Визначено оптимальні параметри електрофільтрування заряджених домішок у мембранному каналі (поєднання напруженості поля, швидкостей потоків вихідного розчину, фільтрату та концентрату за певної довжини мембранного каналу), що дозволяє забезпечити концентрування домішок (при збереженні текучості осаду) та ефективність розділення фільтрату та концентрату.

Розроблено спосіб підвищення продуктивності установки для електрохімічного знезараження води та збільшення тривалості фільтроциклу при збереженні робочих параметрів процесу, а отже й енерговитрат на його проведення.

Розроблено метод електрогідродинамічного регулювання рН порового розчину концентрованих дисперсних систем, який дозволяє замінити традиційно вживані розчини кислот або лугів нейтральним розчином мінеральної солі, що підвищує безпеку та екологічність процесу. Метод забезпечує ефективне видалення заряджених і незаряджених домішок, і зниження енергоємності процесу електрокінетичного очищення дисперсій.

Запропоновано спосіб підвищення ефективності електробаромембранного зневоднення дисперсій за рахунок внесення у них сильно заряджених дисперсних добавок, що забезпечує додаткове зниження залишкової вологості за рахунок перерозподілу вихідної напруги при заданих параметрах ведення процесу.

Достовірність отриманих результатів забезпечується комплексом проведених теоретичних та експериментальних досліджень, результати яких демонструють високий ступінь збіжності. При виконанні роботи використані як класичні фізико-

хімічні та електрохімічні методи досліджень, так і високоточні сучасні методи аналізу.

Результати досліджень повністю відображені в 46 опублікованих роботах, у число яких входять 22 статті в профільних виданнях, 3 патенти України на винахід і тези 21 доповіді на Міжнародних наукових конференціях.

Основні результати, отримані в дисертаційній роботі.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, визначено її зв'язок з держбюджетними науково-дослідними роботами НАН України, сформульовані мета, об'єкт, предмет, задачі дослідження, наведені методи дослідження, показані наукова новизна та практична значимість роботи, представлений особистий внесок здобувача.

У першому розділі розглянуто сучасний стан теоретичних та експериментальних робіт щодо концентраційної поляризації міжфазної межі «мембрана/електроліт» або «частинка/ електроліт» та лінійних і нелінійних електрокінетичних явищ, а також вивчення можливостей їхнього подальшого застосування. Проведений аналіз наукових публікацій, які стосуються досліджень поляризаційних та електрокінетичних явищ, що відбуваються у розбавлених та концентрованих водних дисперсних і мембранних системах при проведенні їх електрообробки. Показано, що у багатьох випадках при обробці дисперсних систем застосування електричного поля є більш ефективним, ніж вживання традиційних методів. Розглянуто особливості електрообробки, виявлено проблеми, які існують при її проведенні.

На основі отриманих даних доведена необхідність подальшого проведення досліджень по даній тематиці, обґрунтований вибір об'єктів і сформульовані основні задачі дослідження.

У другому розділі наведені характеристики об'єктів і методики досліджень.

У третьому розділі виконано дослідження поляризаційних процесів та електроосмосу в мембранній системі, що складається зі структурних елементів, які характеризуються різними поверхневими й об'ємними властивостями. Вивчено закономірності електрофільтрування заряджених домішок у міжмембранному каналі та електрохімічного знезараження води, яке здійснюється при використанні пористої зарядженої діафрагми.

Ідея дослідження процесів, що відбуваються у мембранній системі, (пориста

заряджена діафрагма, шар гранул іоніту, іонообмінні мембрани) полягає в інтенсифікації електроосмотичної течії за рахунок регулювання поляризаційних процесів шляхом зміни її конфігурації. Експерименти виконані при напруженостях електричного поля, які відповідають режиму надграничного струму, що забезпечує концентраційну поляризацію гранул іоніту, яка поєднується з формуванням індукованого об'ємного заряду за межами подвійного електричного шару та виникненням нелінійного електроосмосу. Встановлено особливості розподілу напруги у міжелектродному просторі системи при різних варіантах її компонування.

Визначена компоновка системи, що зумовлює найбільше падіння напруги на зоні контакту діафрагми з катіонітом та, відповідно її максимальну концентраційну поляризацію. Доведено, що у цьому випадку електроосмотичний потік характеризується стабільністю, а його швидкість перевищує значення, зумовлене дією окремих елементів. У квазістаціонарному режимі вона пропорційна $U^{3,5}$, що є найсильнішою з відомих нелінійних залежностей швидкості електроосмосу від величини електричного поля,

Виконано дослідження впливу поляризації мембран на електрофільтрування заряджених домішок у міжмембранному каналі. Експерименти виконані при напругах, які, відповідно до теоретичної моделі, забезпечують виникнення сильної концентраційної поляризації мембран і досягнення режиму надграничного струму, що супроводжується зниженням частки загальної напруги за межами областей концентраційної поляризації. З урахуванням цього, а також зростання локальної в'язкості осаду домішок, що відводиться з міжмембранного каналу, показано, що збільшення напруги вище певного значення недоцільно через зростання як негативної дії концентраційної поляризації мембран, так і локальної в'язкості концентрату барвника. Теоретично розраховані та експериментально підтверджені параметри електрофільтрування, які забезпечують оптимальне концентрування барвника й очищення розчину.

Проведено дослідження впливу електроосмосу на продуктивність зарядженої діафрагми (фільтра) з оксидної кераміки ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), яку використано для розділення катодного й анодного просторів при електрохімічному знезараженні води. Підвищення продуктивності фільтра реалізується у випадку, коли електроосмос, рухається назустріч гідродинамічному потоку. Такий результат обумовлюється

локальною турбулізацією у пристінковій області, що приводить до погіршення адгезії бактерій до стінки та перешкоджає закупорці пор. Збільшення напруженості електричного поля, яке обумовлює інтенсифікацію факторів, що виникають при різноспрямованих потоках, приводить до підвищення продуктивності процесу.

Четвертий розділ присвячено теоретичному обґрунтуванню та експериментальній апробації регулювання рН порового розчину концентрованих глинистих дисперсій, спрямованого на керування поляризаційними процесами та електрокінетичними явищами, що мають місце при їх електрообробці. Теоретичний аналіз транспортних процесів, що відбуваються в електродних камерах, дозволяє запропонувати умови, за яких можлива заміна традиційно вживаних агресивних реагентів на розчин нейтрального електроліту. Результат досягається за рахунок видалення небажаних іонів із електродних камер у зовнішній простір ще до їх потрапляння у дисперсію шляхом швидкісного прокачування електроліту. Виконані теоретичні розрахунки швидкостей прокачування розчину нейтрального електроліту через катодну та анодну камери, які забезпечують встановлення заданих значень рН порового розчину дисперсії. Отримано експериментальне підтвердження виконаних розрахунків.

Встановлені закономірності зміни рН і розподіл напруги у системі, в залежності як від параметрів регулювання (концентрація розчину електроліту та швидкість його прокачування через електродні камери, напруженість електричного поля), так і від хімічного складу дисперсії.

П'ятий розділ присвячено вивченню закономірностей електроміграційного транспортування заряджених і електроосмотичного перенесення незаряджених домішок у концентрованих глинистих дисперсіях. Електрокінетичне очищення виконується з використанням електрогідродинамічного регулювання рН порового розчину. Дослідження проведені на дисперсних системах, які характеризуються різними обмінними та буферними властивостями. Як заряджені домішки обрано важкі метали кадмій та мідь, особливості електроосмотичного видалення незаряджених домішок вивчені на прикладі гідрофобних органічних сполук – хлорбензолу, о-хлортолуолу, дихлордекану та циклогексилбензолу. Для переведення гідрофобних органічних сполук у стан, доступний для електроосмотичного перенесення застосовуються розчини ПАР: представники неіоногенних ПАР – Тритон

X-100, Неонол AF-9-12, Тергітол 15-S-7 та аніонний додецилсульфат натрію. Вивчено вплив типу та концентрації солюбілізуючого розчину на процес електроосмотичного видалення гідрофобних незаряджених домішок. Показано, що для їхнього інтенсивного перенесення необхідне значне перевищення критичної концентрації міцелоутворення ПАР, що використовуються.

Проведені дослідження підтверджують ефективність використання електрогідро-намічного регулювання рН порового розчину для керування поляризаційними та електрокінетичними явищами, що відбуваються при видаленні з концентрованих дисперсних систем різноманітних домішок. Показано, що варіювання параметрів обробки (швидкість промивання електродних камер, концентрація електроліту, напруженість електричного поля) дозволяє оптимізувати співвідношення ступеня очищення, який досягається, та енерговитрат на її проведення з урахуванням властивостей дисперсії.

Застосування розроблених положень дозволяє забезпечити неперервне транспортування забруднюючих речовин у приелектродний простір, звідки вони мають бути виведені для подальшої переробки.

У шостому розділі наведено результати, отримані при електрообробці тонкодисперсних глинистих систем, яка здійснюється при одночасному прикладенні тиску до дисперсії, що зневоднюється. Вивчено закономірності електроосмотичного видалення рідини з модельної дисперсії каоліну в залежності від рН порового розчину, та, відповідно, електрокінетичного потенціалу дисперсних частинок, а також параметрів проведення обробки – величин прикладеного тиску та напруженості електричного поля. Показаний вплив органічної складової дисперсії на ефективність зневоднення.

Доведено, що інтенсифікація електроосмотичного відведення рідини забезпечується за рахунок перерозподілу напруги у системі, для чого як підкладинка для дисперсії використовується матеріал, що характеризується високими значеннями ζ -потенціалу й електропровідності. Дослідження проведені з використанням насипної вугільної діафрагми.

Теоретичний аналіз електроосмотичного транспорту та розподілу напруженості електричного поля у системах різного складу, виконаний на основі дослідження електрокінетичних і електричних властивостей частинок каоліну та вугілля залежно

від рН порового розчину, дозволив запропонувати умови подальшої інтенсифікації видалення вологи. Зменшення залишкової вологості досягається за рахунок уведення частинок вугілля безпосередньо у систему, що зневоднюється. Це дозволяє змінювати електричні характеристики дисперсії з одночасним регулюванням її пористості. Показано, що застосування сильнозаряджених добавок забезпечує особливий розподіл електричного поля за висотою дисперсного завантаження. Отримано експериментальне підтвердження запропонованого способу підвищення ефективності електробаромембранного зневоднення тонкодисперсних систем.

Зауваження по роботі:

1. У дисертації наведені результати досліджень розподілу напруженості поля на секціях експериментальної комірки, виконаних при двох значеннях загальної напруги – 100 та 200 В, для 150 В має місце посилання на відповідну публікацію. При цьому у п. 3.2. є дані по швидкості електроосмотичного потоку, отримані саме при 150 В. Наявність відповідних результатів дозволила б повніше проілюструвати процеси, що відбуваються.

2. Автор вважає, що основний потік катіонів, обумовлений іонами натрію і водню, відповідно, воднева і натрієва складові струму через дисперсну систему можуть бути грубо оцінені як електроміграційна складова. Хочу підкреслити, що це дійсно достатньо грубо. В формулі (4.25) фігурує усереднена рухливість аніонів. Вимагає уточнення можливість такого припущення.

3. При проведенні дослідження по електроосмотичному видаленню незаряджених гідрофобних сполук автор зазначає, що використання аніонних ПАР, згідно з літературними даними, може мати як позитивний так і негативний вплив на ефективність очищення. При цьому у дослідженні використано тільки додецилсульфат натрію, який не є результативним порівняно з неіоногенними ПАР. Можливо треба було б вивчити вплив інших аніонних сполук на електроосмотичне та електрофоретичне транспортування гідрофобних домішок, зважаючи на підвищення у цьому випадку швидкості електроосмосу.

4. При електрообробці, яка поєднана з механічним зневодненням, зміни поверхневого заряду дисперсних частинок викликають різноспрямовану дію електричного поля та тиску (шостий розділ). При цьому результати, що отримані за відсутності електричного поля, не залежать від поверхневого заряду дисперсних

частинок, це пояснюється малими величинами прикладеного тиску. Слід було провести дослідження з вищими значеннями тиску. Це також було б корисно задля виявлення впливу тиску на інтенсифікацію відведення вологи.

Наведені зауваження не впливають на загальну високу оцінку роботи та мають більш характер рекомендацій..


Загальний висновок

Дисертаційна робота **Лисенко Л.Л.** є завершеною науково-дослідною працею, яка вносить вагомий вклад у теоретико-експериментальні основи поляризаційних та електрокінетичних явищ, обумовлених електричним полем, а також у розробку наукових підходів до управління протіканням процесів у водних дисперсних і мембранних системах.

Основний зміст роботи достатньо повно висвітлений у фахових наукових виданнях. Автореферат відповідає змісту дисертації.

За актуальністю, науковою новизною отриманих результатів, обґрунтованістю наукових положень, їх достовірністю та практичною значимістю дисертаційна робота **Лисенко Л.Л.** "Колоїдно-хімічні принципи управління поляризаційними та електрокінетичними явищами в водних дисперсних та мембранних системах" відповідає всім вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Кабінетом Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567, із змінами, внесеними згідно із Постановами КМ № 40 від 12.01.2017 р., що висуваються до докторських дисертацій, а її автор – **Лисенко Лариса Леонідівна** заслуговує на присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія.

Завідувач відділу електрохімічного матеріалознавства та електрокаталізу
Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
професор, доктор хімічних наук



В.С. Кублановський

Підпис В.С. Кублановський засвідчую:

Вчений секретар Інституту загальної та неорганічної хімії

ім. В.І. Вернадського НАН України, к.х.н.



Л.С. Лисюк