

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Лисенко Лариси Леонідівни "Колоїдно-хімічні принципи управління поляризаційними та електрокінетичними явищами в водних дисперсних та мембранних системах", яка представлена до захисту на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук (спеціальність 02.00.11 – колоїдна хімія)

Актуальність роботи. Мембранні методи широко використовуються у хімічній промисловості, нафтохімії, при розділенні ізотопів, у екології, біомедицині та багатьох інших галузях. Відомо також, що накладання додаткових зовнішніх факторів (електричні та магнітні поля, гідравлічні та теплові навантаження, ультразвук і їхні комбінації) сприяє виникненню нових, іноді несподіваних, ефектів, а також суттєво розширює можливості методів.

Однак, у більшості випадків йдеться про використання селективних мембран для знесолення чи очищення рідин від окремих іонів, невеликої кількості дрібнодисперсних чи макромолекулярних забруднень, а також для сепарації домішок. Разом із тим, іонообмінні мембрани є необхідним елементом для розділення не лише рідин з досить низькою концентрацією дисперсних домішок, але й для відокремлення концентрованих дисперсій від розчинів електролітів в приелектродних камерах при їх зневодненні чи очищенні від різноманітних домішок. Не дивлячись на те, що в цьому випадку мембрани виконують допоміжну функцію, їх властивості та поведінка в електричних полях можуть суттєво впливати на основні процеси (транспортування рідини крізь дисперсії, іонів чи молекул) та внаслідок цього змінювати ефективність електрообробки дисперсій в цілому.

Незважаючи на вже наявні практичні результати, та значний розвиток теоретичних підходів специфіка дії електричних полів (і «перехресних ефектів») на мембранні процеси ще виявлена недостатньо. Окрім цього, проведення комплексних досліджень по обраній темі також є актуальним задля подальшого розвитку фундаментальних основ поляризаційних та електрокінетичних явищ, які представляють істотний інтерес у сфері інноваційних технологій, зокрема, в мікрофлюїдиці – новій галузі науки, пов'язаній зі створенням систем, що дозволяють оперувати нано- і мікролітровими об'ємами рідини. Тому автор справедливо орієнтувала свою роботу на «розвиток теоретико-експериментальних уявлень про поляризаційні й електрокінетичні явища у дисперсних і мембранних системах, а також на розробку наукових принципів управління поляризаційними й електрокінетичними процесами у водних дисперсіях, що містять заряджені частинки глини, гідрофобні органічні

ІКХХВ АН У

Вхідний № 96

« 30 06 2020 р.

домішки, іони важких металів, макроіони барвників, бактерії та ін.».

Що стосується зв'язку проведених досліджень з чисельними державними та цільовими програмами, то представлена робота знаходиться у руслі основної відомчої тематики Інституту колоїдної хімії та хімії води (відділ електрохімії та адсорбції на мінеральних сорбентах). У виконанні цих тем Л.Л. Лисенко приймала безпосередню участь. Особливо хочу відзначити, що усі проекти стосуються суті роботи, та, навіть, містять основні ключові слова назви дисертації.

Сказане характеризує обрану тему як важливу й **актуальну**.

Короткий аналіз змісту роботи. Дисертація Л.Л. Лисенко побудована за традиційною схемою: анотація та summary; список опублікованих робіт автора за обраною темою; перелік умовних позначень; зміст роботи; вступ; огляд літератури; методичний блок; змістовна частина; висновки; список цитованої літератури.

За матеріалами дисертації опубліковано загалом 46 робіт, у тому числі 19 статей у фахових виданнях, 3 патенти України на винаходи, тези 21 доповіді на Міжнародних наукових конференціях. Апробація результатів дисертаційної роботи проводилася систематично протягом її виконання у період 2004-2017 років і доводилася до наукової спільноти.

Список використаних джерел охоплює період більше ніж 50 років і доведений практично до сьогодення (2019 р.). Значну частину посилань складають закордонні статті; приділена увага роботам, що проводились у ІККХХВ та передували дослідженням здобувача.

Текст дисертації виглядає цілком збалансованим. Усі розділи дисертації (окрім методичного) мають короткий аналіз літератури, постановчу частину, далі йде робочий матеріал, а завершуються локальними висновками. Матеріал у розділах розміщений так, як це є загальноприйнятим щодо докторських дисертацій.

У Вступі:

- конкретно сформульовано вибір об'єкту та предмету дослідження;
- чітко обґрунтована актуальність обраної теми й окреслений сучасний стан проблеми;
- показано, яким чином напрямок пов'язаний із науковими програмами ІКХХВ;
- визначено коло нагальних задач дослідження для досягнення поставленої мети;
- обґрунтовані наукова новизна та практична цінність результатів;
- представлені відомості про апробацію результатів, публікації та структуру роботи;
- наведені дані щодо особистого внеску здобувача.

Розділ 1 «Електрокінетичні та поляризаційні явища в дисперсних і мембранних системах» містить аналіз сучасного стану теоретичних та експериментальних досліджень

поляризаційних та електрокінетичних явищ у дисперсних колоїдних системах при накладанні на них електричного поля у процесах:

- електрофільтрування заряджених високодисперсних частинок;
- електрокінетичного очищення концентрованих дисперсій від різних забруднень;
- електрозневоднення тонкодисперсних систем.

Проведений детальний аналіз існуючих «електрично керованих мембранних процесів», їхніх позитивних якостей, а також недоліків і обмежень показує необхідність подальшого вивчення різноманітних електрокінетичних явищ для вирішення широкого кола практичних задач. На основі аналізу існуючого світового досвіду була поставлена чітка **мета** роботи: розвиток фундаментальних основ поляризаційних і електрокінетичних явищ, що відбуваються у водних дисперсних і мембранних системах під дією електричного поля та визначення шляхів їхньої практичної реалізації.

У Розділі 2 охарактеризовані основні об'єкти дослідження, наведені методики та опис використаного обладнання. Для вирішення обраних проблем застосований широкий набір сучасних фізичних, електрохімічних й аналітичних методів, які дозволяють охарактеризувати склад і властивості матеріалів, кількісні характеристики та режими процесів, що досліджуються: концентраційної поляризації та електроосмотичної течії у мембранних системах; електрофільтрування дисперсних домішок; електрообробки концентрованих дисперсій; електробаромембранного зневоднення дисперсних систем.

Враховані також інженерні аспекти оформлення процесів мембранного розділення (стадійність, «перехресні ефекти» та зворотні потоки, рецикли, секціонування робочих модулів електрохімічних комірок, регулювання турбулізації тощо).

Розділ 3 «Нестационарні поляризаційні та електрокінетичні процеси у мембранних системах» виступає як ключовий, оскільки характеризує широке коло складових частин (компонентів) колоїдно-електрохімічних систем і процесів, які у них відбуваються. Вивчені закономірності перебігу концентраційної поляризації та електроосмосу в багатокомпонентних мембранних системах, електрофільтрування заряджених домішок у міжмембранному каналі та електрохімічного знезараження води з використанням пористої зарядженої діафрагми.

До складу досліджуваних багатокомпонентних систем входять елементи із різними об'ємними та поверхневими властивостями, які розташовуються у необхідній для конкретних цілей послідовності – іонообмінні мембрани, заряджена діафрагма, катіоніт. Представлені загальні уявлення про поляризацію діафрагми, іонообмінних мембран, іонітів, а також їхніх

парних комбінацій. Проведені експериментальні дослідження та теоретичний аналіз сили струму та розподілу напруги в мембранних системах. Досліджено вплив поляризаційних процесів на швидкість електроосмосу в системі [мембрана-діафрагма-іоніт]. Отримані результати свідчать, що загальна поляризація системи визначається як дією окремих елементів, так і їхнім взаємним впливом; порядок поєднання елементів впливає на зміну концентраційної поляризації системи, а також на виникнення індукованого заряду поза межами подвійного електричного шару. Електроосмотична течія при поляризації системи має чітко виражену нелінійність і нестационарність, визначена комбінація елементів, при якій у квазістационарному режимі швидкість електроосмосу пропорційна напрузі у системі як $U^{3,5}$.

Проведені теоретичне та експериментальне дослідження електрофільтрування заряджених дисперсних домішок у мембранних системах, а також електрокінетичних процесів при електрохімічному знезараженні води із використанням пористої зарядженої діафрагми.

Доведено, що при концентруванні барвників у міжмембранному каналі в результаті сильної концентраційної поляризації мембран відбувається уповільнення росту напруженості поля в центрі мембранного каналу по відношенню до підвищення напруги. В результаті перерозподілу напруженості зменшується зростання ефективності розділення фільтрату та концентрату. Встановлені оптимальні режими електрофільтрування розчинів барвників і показано, що ступені концентрування та очищення залежать від гідродинаміки системи, величини електричного поля та геометричних розмірів секцій апарату.

При електрохімічному знезараженні води підвищення продуктивності зарядженої діафрагми, яка використовується для розділення катодного та анодного просторів, відбувається у випадку, коли електроосмос рухається назустріч гідродинамічному потоку, що обумовлено локальною турбулізацією рідини у пристінковій області, та, відповідно, зменшенням адгезії бактерій до стінок пор.

Особливо слід відзначити, що здобувач ретельно підійшла до математичної обробки отриманих результатів і оцінки достовірності експериментальних даних.

Розділ 4 «Електрогідродинамічне регулювання рН порового розчину концентрованих дисперсних систем». Відомо, що фактором, який негативно впливає на ефективність очищення різноманітних дисперсій є електрохімічне розкладання воді на електродах, що приводить до зміни рН середовища. Це супроводжується зміною властивостей матеріалів, а також неоднорідним розподілом напруги у системі. Усе це негативно позначається на процесах перенесення домішок. У розділі розглянути теоретичні основи електрогідродинамічного регулювання рН із аналізом

транспортних процесів, що проходять у анодній та катодній камерах. Проведено експериментальне вивчення кінетики встановлення рН порового розчину та вивчені закономірності зміни рН дисперсної системи при його регулюванні.

Важливі результати, які були отримані:

– підтверджена ефективність електрогідродинамічного регулювання рН порового розчину дисперсій, яке здійснюється шляхом швидкісного промивання електродних камер нейтральним електролітом;

– розраховано характерні часи електроміграції, електроосмосу та іонного обміну в дисперсних системах, а також встановлено важливу кореляцію між розрахованим і реальним часом досягнення необхідного значення рН порового розчину;

– визначено закономірності розподілу рН і напруженості електричного поля, залежно від параметрів електрогідродинамічного регулювання процесу.

Розділ 5 «Електрокінетичне видалення заряджених і незаряджених домішок із концентрованих глинистих дисперсних систем». Вивчені закономірності електроміграційного видалення важких металів із дисперсних систем із різними властивостями та електроосмотичного перенесення незаряджених гідрофобних органічних сполук у глинистих дисперсіях. Відзначимо, що проводилась обробка як модельних, так і реальних систем. При дослідженні модельних систем показано, що динаміка видалення домішок корелює із тривалістю встановлення потрібних значень кислотності дисперсій та з особливостями перебігу колоїдно-хімічних процесів у системах різної природи. При видаленні незаряджених гідрофобних домішок стабільність електроосмотичного потоку є необхідною умовою для забезпечення ефективного очищення середовищ. При дослідженні реальних дисперсних систем підтверджена ефективність регулювання рН порового розчину для керування поляризаційними та електрокінетичними явищами.

Розділ 6 «Електробаромембранне зневоднення тонкодисперсних матеріалів». Проведене дослідження електрокінетичних характеристик каоліну та процесів зневоднення дисперсних систем, що включають неорганічну та органічну складові. Вивчено вплив сильнозарядженої діафрагми на поляризаційні та електрокінетичні процеси при зневодненні дисперсії каоліну, а також можливі шляхи інтенсифікації електроосмотичного зневоднення дисперсій. Виконані дослідження показали, що поєднання тиску й електричного поля приводить до більш ефективного зневоднення модельних глинистих систем порівняно із порізненою їхньою дією. Перехід до більш складних систем зменшує ефективність при використанні лише механічного зневоднення;

накладання електричного поля дозволяє знизити кінцеву вологість дисперсії.

Виконаний теоретичний аналіз транспортних процесів у системах різного складу дозволяє встановити умови (роль зарядженої діафрагми, присутності інтенсифікуючої добавки активного вугілля, структурування системи) для ефективного зневоднення дисперсій та суттєвої інтенсифікації процесу.

Наукова новизна. Одно з головних наукових досягнень роботи – системне теоретико-експериментальне дослідження поляризаційних процесів та електроосмосу, що мають місце у багатокомпонентних мембранних системах, до складу яких входять елементи, що характеризуються різними об'ємними, поверхневими та хімічними властивостями (іонообмінні мембрани, заряджена діафрагма, іоніт). Підкреслимо, що дослідження виконані при напруженостях поля, які забезпечують виникнення індукованого заряду поза межами подвійного електричного шару. Визначена компоновка системи, що забезпечує максимальну концентраційну поляризацію зарядженої діафрагми. Отримані розподіли напруги та швидкості досягнення ними квазістаціонарного режиму є свідченням виникнення нелінійного та нестационарного електроосмосу. Доведено, що при максимальній концентраційній поляризації діафрагми, швидкість електроосмосу степеневно залежить від напруги накладеного електричного поля як $U^{3.5}$.

На основі теоретичного аналізу поведінки електроміграційних і гідродинамічних потоків іонів фонового електроліту та заряджених домішок у мембранному каналі встановлено основні закономірності безперервного електрофільтрування домішок за умови збереження текучості осаду, що утворюється. Показано, що через поляризацію мембран зростання ефективності процесу значно «відстає» від підвищення напруги.

Проведений теоретичний аналіз розподілу гідродинамічного й електроосмотичного потоків, а також електрофоретичного руху бактерій у порах зарядженої діафрагми, свідчить, що течія рідини у пристінковій області та рух бактерій залежать від напрямку електричного поля. Отримано експериментальне підтвердження, що електроосмотичний потік, спрямований назустріч гідродинамічному, сприяє інтенсифікації перенесення води крізь діафрагму за рахунок зменшення адгезії бактерій до стінок пор.

Розроблена теоретична модель електрогідродинамічного регулювання рН порового розчину дисперсних систем свідчить, що при певних швидкостях прокачування розчинів електролітів через електродні камери, H^+ -, або OH^- -іони, що генеруються на електродах, видаляються з приелектродних розчинів ще до їхнього потрапляння у дисперсію.

Експериментально доведено, що використання електрогідродинамічного регулювання рН порового розчину забезпечує стабільне транспортування заряджених і нейтральних домішок і досягнення заданого ступеня очищення концентрованих дисперсій.

На основі аналізу електричних та електрокінетичних властивостей дисперсних систем показано та експериментально підтверджено, що уведення в дисперсію у певному співвідношенні сильнозаряджених добавок при рівномірному розподілі їх об'ємної частки, коректно підібраний рН порового розчину забезпечує оптимальне поєднання електрокінетичних потенціалів частинок дисперсії та добавки, та локальних електропровідностей, у результаті чого збільшується ефективність видалення вологи при електробаромембранному зневодненні тонкодисперсних систем.

Практичне значення результатів роботи фактично є логічним продовженням розроблених теоретичних та експериментальних новацій.

Визначені оптимальні параметри електрофільтрування заряджених домішок, що дозволяють забезпечити ефективне концентрування (із гарантією їхньої текучості) та розділення фільтрату та концентрату, а також встановлені обов'язкові умови (малі розміри частинок) для реалізації робочої схеми безперервного поділу потоків.

Розроблений спосіб ефективного електрохімічного знезараження води при фільтрації крізь пористу заряджену діафрагму, де потрібний ефект досягається накладанням електричного поля певного напрямку. При цьому електроосмотичний потік, що виникає, виконує роль промивання пористої структури та дозволяє збільшити тривалість фільтроциклу та суттєво знизити енерговитрати.

Розроблений метод електрогідродинамічного регулювання рН порового розчину концентрованих дисперсних систем із використанням нейтральних сольових розчинів; це забезпечує ефективне видалення заряджених і нейтральних домішок, виключає використання корозійностійкої апаратури, підвищує безпеку й екологічність процесу.

Досягнуто суттєве підвищення ефективності процесу електробаромембранного зневоднення дисперсій шляхом внесення у них сильнозаряджених дисперсних добавок; це приводить до перерозподілу напруги у системі, інтенсифікації електроосмотичного видалення рідини та зниження залишкової вологості осадів.

Таким чином, отримані у роботі результати будуть використані для створення теорії колоїдно-електрохімічних процесів (і взагалі для проблем електрофлюїдики) та практичної реалізації важливих (баро)мембранних технологій за участі дисперсних систем.

Достовірність і повнота результатів. Робота виконана на високому теоретичному та експериментальному рівні. Використання системного підходу та багатьох взаємодоповнюючих фізичних і хімічних методів дослідження й аналізу дозволило автору:

- отримати велику кількість достовірних результатів і провести адекватну обробку експериментальних даних;
- вирішити наукову проблему, яку мені хотілося б назвати «Колоїдно-електрохімічні механізми керування процесами у мембранних системах».

Зауваження до дисертації:

1. Дещо дивує відсутність в Огляді літератури та Списку посилань згадки про книгу С.-Т. Хванг, К. Каммермейер. Мембранные процессы разделения. Под ред. проф. Ю.И. Дытнерского. М.: Химия, 1981. - 464 с.

2. Бажано б було у роботі приділити більше уваги гідродинамічним аспектам проблем, що розглядалися. Наприклад, Монографія: Ю.Л. Климонтович. Турбулентное движение и структура хаоса. М.: Наука, 1990. – 320с.

3. Щодо отриманої залежності степеневі пропорційності швидкості електроосмосу від напруги накладеного електричного поля як $U^{3,5}$. Необхідно зауважити, що подібних залежностей у фізичній хімії існує досить багато, особливо це стосується нерівноважних систем та процесів. Так, у теорії ДЛФО одержано вираз для критерію стійкості золів іонно-стабілізованих дисперсних систем, у який стійкість частинок золів пропорційна їхньому заряду як z^6 . И.Ф. Ефремов. Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971. – 192 с.

4. Викликає питання коректність виконаних розрахунків швидкостей іонного обміну, електроміграції та електроосмосу у дисперсних системах при їх електрообробці (рис. 4.10), оскільки автор зазначає, що коефіцієнти дифузії можуть суттєво відрізнитись у залежності від властивостей дисперсії.

5. Зміст роботи має занадто розгалужену рубрикацію підрозділів (5.2.1.2).

6. Вираз «...зростання ефективності має сублінійний характер...» (стор. 3). Оскільки Суб (лат. Sub – під) – префікс, який позначає розміщення під чим.-н., або біля чого.-н., а також підпорядкованість, то у даному контексті цей термін не є адекватним

Заключна оцінка роботи. Дисертація Л.Л. Лисенко є цілком завершеним дослідженням важливої наукової проблеми для колоїдної хімії та створює наукове підґрунтя для подальшого розвитку теорії та практичної реалізації розробок у галузі електромембранних технологій. Змістовний аналіз літератури по кожному із розділів

охоплює величезний масив джерел та складає самостійну цінність.

Розроблені наукові положення ґрунтуються на сучасних досягненнях хімічної науки. Проміжні та кінцеві висновки роботи логічно випливають із отриманих результатів. Усі опубліковані автором матеріали добре відомі світовій науковій громадськості, знайшли відображення у дисертації; автореферат повною мірою адекватний тексту роботи. Зроблені опонентом зауваження жодним чином не зачіпають вагомість основних наукових положень і практичної цінності результатів, тож не впливають на її високу позитивну оцінку в цілому. Таким чином, за актуальністю обраної теми, суттєвою науковою новизною отриманих результатів, достовірністю експериментальних даних, коректністю наукових положень і висновків, високою практичною цінністю розробок представлена робота повністю відповідає докторському рівню. Щодо формальних показників, то дисертація "Колоїдно-хімічні принципи управління поляризаційними та електрокінетичними явищами в водних дисперсних та мембранних системах" відповідає вимогам, які регламентовані п.п. 9, 10 «Порядку присудження наукових ступенів та присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого Постановою КМ України № 567 від 24 липня 2013 року, а її автор – Л.Л. Лисенко цілком заслуговує на присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 – колоїдна хімія

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

Завідувач лабораторії електрохімії наноматеріалів,

доктор хімічних наук, професор


08.04.2020

Ю.О. Тарасенко

Власноручний підпис проф. Ю.О. Тарасенка

засвідчую:

Вчений секретар ІХП ім. О.О. Чуйка

НАН України, к.х.н.



А.М. Дацюк