

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Узденовой Аминат Магомедовны «**Математическое моделирование сверхпределного 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. Мембранные технологии играют важную роль в получении чистых и высокочистых веществ, в эффективном разделении и концентрировании компонентов различных смесей и решении других практических задач. Функционирование мембранных систем в режимах интенсивных токов, сопровождается проявлением механизмов сверхпределного переноса, которые имеют большое значение для улучшения существующих мембранных систем и разработки новых устройств такого типа. Управление режимом электрического поля в мембранных системах является одним из способов повышения эффективности их эксплуатации и требует инструментов теоретического анализа характеристик переноса ионов. В связи с этим тема диссертационной работы Узденовой А.М., посвященная разработке математических моделей сверхпределного переноса ионов в электромембранных системах в гальванодинамическом режиме, развитию эффективных численных методов решения краевых задач, соответствующих этим моделям, а также созданию комплекса программ для проведения вычислительных экспериментов по расчёту теоретических характеристик переноса ионов, является **актуальной**.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые получены следующие результаты:

- разработана система новых математических моделей сверхпределного переноса ионов в мембранных системах в гальванодинамическом режиме с учетом формирования расширенной области пространственного заряда (ОПЗ), развития электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды;
- предложены оригинальные методы и алгоритмы численного решения краевых задач математических моделей переноса ионов в гальванодинамическом режиме;
- разработан комплекс проблемно ориентированных программ для математического 1D- и 2D-моделирования и анализа характеристик сверхпределного переноса ионов в мембранных системах в гальванодинамическом режиме;
- с использованием разработанных моделей, методов и комплекса программ впервые проведены вычислительные эксперименты по расчету хронопотенциограмм и вольтамперных характеристик (ВАХ) в гальванодинамическом режиме мембранных систем при сверхпределных токах;
- на основе результатов математического моделирования впервые дана теоретическая интерпретация хронопотенциограмм мембранных систем, а также влияния электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды на характеристики переноса ионов в гальванодинамическом режиме.

Теоретическая и практическая значимость. Разработанные в диссертационной работе методы математического моделирования сверхпределного переноса ионов, методы и алгоритмы численного и численно-аналитического решения краевых задач моделей, комплекс проблемно ориентированных программ могут быть использованы научно-исследовательскими группами и проектными организациями для повышения эффективности электродиализных систем, при разработке новых конструкций таких систем и нано-, микрофлюидных устройств, а также при выборе оптимальных параметров их функционирования. Предложенные методы математического моделирования гальванодинамического режима могут быть использованы для

разработки математических моделей в других задачах, описывающих перенос ионов в мембранных, нано- и микрофлюидных устройствах. Предложенный 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.

Достоверность и обоснованность результатов работы обеспечивается использованием уравнений, представляющих основные законы физики, и строгих математических методов. Полученные результаты согласуются с известными теоретическими выводами и экспериментальными исследованиями. Работа прошла **апробацию** на различных международных и всероссийских конференциях («Моделирование мембранных процессов», «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах», «Мембраны» и др.) в рамках устных и стендовых докладов. По материалам диссертации опубликовано 29 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, получено 3 свидетельства о регистрации программы для ЭВМ. Выполнение диссертационных исследований поддержано грантами Российского научного фонда и Российского фонда фундаментальных исследований.

Оценка содержания диссертационной работы. Представленная диссертация по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Работа хорошо структурирована, состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы (201 наименование), приложений; работа изложена на 244 страницах, содержит 69 рисунков и 11 таблиц. Результаты, изложенные в диссертационной работе А.М. Узденовой, вносят значительный вклад в развитие методов математического моделирования электромембранных процессов.

Во *введении* диссертации обоснованы актуальность темы исследования и новизна результатов, поставлены цели и задачи исследования, отражены современное состояние проблемы, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту.

Первая глава работы включает обзор российской и зарубежной научной литературы, который отражает современные достижения и проблемы исследуемой области. Изложены подходы к математическому моделированию электромембранных процессов с учетом механизмов сверхпредельного переноса ионов. Обсуждены проблемы математического моделирования переноса ионов в мембранных системах в гальванодинамическом электрическом режиме. Определено противоречие электрических режимов, используемых при построении теории переноса ионов в электромембранных системах и на практике, включая экспериментальные исследования. Показано, что в современных теоретических исследованиях широко используются математические модели для потенциодинамического режима на основе краевых задач для системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона и Навье – Стокса, а в практике эксплуатации и экспериментальных работах – активно применяется гальванодинамический режим.

Во *второй главе* изложен разработанный автором метод математического 1D-моделирования нестационарного переноса ионов в мембранных системах в гальванодинамическом режиме на основе краевых задач для системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона и нового гальванодинамического граничного условия с учётом формирования расширенной ОПЗ и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды при сверхпредельных токах. Построены и верифицированы математические модели переноса ионов в обедненном диффузионном слое у ионообменной мембраны и в 1D-сечении электродиализного канала обессоливания для гальванодинамического режима. Проведена и проанализирована серия вычислительных экспериментов по расчету характеристик переноса ионов для широкого диапазона значений плотности тока, включая допредельные, предельные и сверхпредельные режимы.

В *третьей главе* диссертации изложен разработанный автором метод математического 2D-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 и верифицированы математические модели, которые позволили впервые выполнить вычислительные эксперименты по расчёту хронопотенциограмм слоя раствора электролита у ионообменной мембраны и электродиализного канала обессоливания с учётом формирования расширенной ОПЗ, развития электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды при сверхпредельных токах. На основе результатов математического моделирования дана теоретическая интерпретация хронопотенциограмм и ВАХ мембранных систем, а также влияния электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды на характеристики переноса ионов.

В *четвертой главе* предложены новые эффективные методы и алгоритмы численного решения краевых задач моделей сверхпредельного переноса ионов в гальванодинамическом режиме. Представлен новый гибридный метод численно-аналитического решения краевых задач моделей сверхпредельного переноса ионов на основе системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона, который позволяет значительно сократить время расчета. Сформулированы метод и алгоритм численного решения краевых задач математических моделей сверхпредельного переноса ионов в гальванодинамическом режиме, суть которых заключается в замене стационарного уравнения Пуассона для потенциала электрического поля нестационарным уравнением для напряжённости. Получены численные решения задач переноса ионов в диффузионном слое, канале обессоливания и трехслойной мембранной системе с учётом формирования расширенной ОПЗ под действием сверхпредельного постоянного тока.

Пятая глава диссертации посвящена разработке комплекса проблемно ориентированных программ для 1D- и 2D-моделирования и анализа сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах в гальванодинамическом режиме. 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. Приведена архитектура разработанного комплекса программ и детально описаны его функциональные возможности, которые предполагают выбор пользователем размерности области моделирования и учитываемых механизмов сверхпредельного переноса ионов.

В *заключении* сформулированы выводы, в которых отражены основные результаты работы, полученные в ходе данного исследования, а также обозначены перспективы дальнейшего развития исследований.

Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации. Качество и количество публикаций по теме диссертации удовлетворяют требованиям п. 13 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842.

Таким образом, в диссертационной работе представлен обширный комплекс теоретических исследований по моделированию ионного транспорта в мембранных системах в сверхпредельном режиме. Ниже дается список аспектов и замечаний, которые считаю заслуживающими обсуждения в ходе защиты диссертации.

Курсивом даны копии фраз из диссертации.

1. В разделах 2.1 и 2.2 рассматривается модель одномерного ионного транспорта в отсутствие конвекции, в частности, внутри нестационарного диффузионного слоя около границы мембрана/раствор после скачка тока из начального равновесного состояния системы. Предполагается, что

толщина диффузионного слоя δ мала по сравнению с межмембранным расстоянием,

причем на внешней границе диффузионного слоя значения концентраций ионов и потенциала считаются равными их объемным значениям, т.е. не изменяются во времени. Таким образом, считается, что как изменение во времени этих характеристик после скачка тока, так и их распределение при установившемся режиме происходит только внутри этого диффузионного слоя.

Однако хорошо известно (это утверждение подтверждает и расчет в диссертации в разделе 2.2), что для 1D транспорта как при стационарном режиме, так и при временной эволюции возмущение концентраций после скачка простирается по нормали до бесконечности (или до другой границы раствора в камере), т.е. не зависящая от времени граница ($x=0$ в диссертации), где концентрации ионов равны их объемным значениям, отсутствует. Поэтому понятие "толщина диффузионного слоя" вводится искусственно, например, как точки внутри раствора, в которых отличие концентраций от объемных значений составляет половину этой величины около межфазной границы. Заметим: так введенная "толщина нестационарного диффузионного слоя" будет меняться во времени, см. раздел 2.2.

Модель с фиксированной во времени внешней границей диффузионного слоя (при $x=0$) соответствует известной концепции "неперемешиваемого слоя", внутри которого отсутствует конвекция, предложенной Нернстом. Известно, что она представляет приближение, которое влияет на распределения концентраций и величину тока по-разному при стационарном и релаксационном режимах.

При стационарном режиме эта модель предсказывает корректную величину тока, если правильно выбрать "толщину диффузионного слоя". Однако предсказанные распределения концентраций и поля вдали от границы мембрана/раствор совершенно не соответствует корректным.

При режиме скачка потенциала или тока в отсутствие конвекции такое приближение обычно вообще не используется.

Диссертант считает, что модель раздела 2.1 может быть использована для описания прохождения тока через диффузионный слой после скачка потенциала при протоке раствора внутри камеры параллельно поверхности мембраны, если выбрать среднюю толщину диффузионного слоя для течения Левека в качестве параметра δ теории.

По моему мнению, введение такой искусственной "границы диффузионного слоя", где фиксируются величины концентраций и потенциала, является по-существу вредным, поскольку приводит к неправильным распределениям этих характеристик. При желании учесть эффект конвекции неявным образом можно проводить расчет нестационарных распределений в ходе их временной эволюции с граничным условием на достаточно большом расстоянии от поверхности мембраны (много больше, чем толщина δ) и останавливать его, когда эффективная толщина нестационарного диффузионного слоя достигнет ожидаемого значения δ , найденного, например, по теории Левека.

Кроме того, полагаю, что указанный выше способ отождествления параметра δ со средней толщиной слоя вряд ли способен корректно воспроизвести как распределения концентраций и поля, так и тока, поскольку величина параметра δ для течения Левека меняется в широких пределах вдоль направления течения, так что надо проводить расчеты (например, по методу раздела 2.1) для разных значений этого параметра, а потом суммировать результаты таких расчетов.

2. Среднюю толщину диффузионного слоя δ в случае ламинарного течения раствора между двумя параллельными гладкими мембранами длиной L можно оценить с помощью уравнения Левека...

Помимо указанных выше в п.1 замечаний, следует учитывать, что это утверждение в диссертации правильно только для установившегося режима транспортного процесса, притом если до входа внутрь мембранного канала раствор проходит сквозь канал с теми же геометрическими параметрами (ширина и высота), но с непроницаемыми стенками (лежащими

в тех же плоскостях, что и мембраны), чтобы профиль скорости течения раствора стал одинаковым во всех точках вдоль оси течения еще до входа внутрь мембранного канала.

Напротив, если устройство системы соответствует рисунку 1.1 диссертации, то однородный на входе в канал профиль скоростей начинает перестраиваться как функция координаты вдоль потока, что приводит к другому выражению для диффузионного потока поперек направления течения (см. книгу Левича "Физико-химическая гидродинамика", раздел ", раздел 15).

3. ...На межфазной границе раствор/мембрана $x^{(u)} = 1$ концентрация противоионов монотонно меняется от минимального значения в растворе до значения, равного концентрации фиксированных заряженных групп в мембране (их концентрация выше исходной концентрации электролита).

Подобные изменения в пространстве происходят не на геометрической границе фаз (которая рассматривается как резкая граница при $x = \delta$), а внутри межфазной области, называемой "равновесная ОПЗ". Относительно нее предполагается, что весь перепад концентраций и эл потенциала находится внутри раствора.

Полагаю, что это предположение неверно. Даже в отсутствие тока эта область включает поверхностный слой внутри мембраны за счет ненулевого эл поля на межфазной границе, где должно выполняться условие непрерывности индукции поля.

В то же время возможно, что при очень большой величине отношения концентраций противоионов в объеме мембраны s_{1k} и внутри "расширенной ОПЗ" основная часть как межфазного скачка потенциала, так и перепада концентраций противоионов будет расположена внутри раствора, так что предположение автора будет приближенно выполняться.

4. Для концентрации раствора электролита c_0 в диапазоне значений от $0,01$ моль/м³ и 10 моль/м³

т.е. рассматриваются концентрации в диапазоне от 10^{-5} М до 10^{-2} М. Отмечу, что в морской воде концентрации Na^+ и Cl^- составляют примерно $0,5$ М, т.е. далеко за пределами выбранного выше интервала. Такой выбор обусловлен уменьшением малого безразмерного параметра $\epsilon^{(u)}$ с ростом концентрации электролита, что приводит к еще более резкому различию толщин двух ОПЗ и электронейтральной области, а также соответствующих времен в ходе нестационарного процесса.

Отмечу, что аналогичная проблема большого различия пространственных масштабов имеется и при описании электрохимических процессов, где для ее решения при дискретизации дифференциальных уравнений используется неравномерная пространственная сетка (обычно с экспоненциально меняющимся шагом). Существуют и подходы с переменным шагом для временной переменной.

5. Ток смещения на границе раствор/мембрана связан с формированием квазиравновесной части ОПЗ, при этом известно, что время ее формирования мало. Численные расчёты также показали, что величина тока смещения быстро уменьшается с течением времени: за время порядка $0,001$ с ток смещения (при $x^{(u)} = 1$) становится менее $0,1\%$ от величины задаваемой плотности тока i . Поэтому на границе раствор/мембрана током смещения можно пренебречь, плотность полного тока приблизительно равна плотности тока проводимости и задаваемого тока...

По-видимому, эти оценки получены для процесса со скачком потенциала или тока (с его фиксацией после этого). А если будет рассматриваться случай ГДР, когда ток меняется во времени (например, по линейному закону), то распределения в области около мембраны будут все время меняться, в частности, будет идти ток смещения.

Более того, не уверен, что даже для скачка тока эта область быстро релаксирует: концентрации ионов на выходе из нее в диффузионный слой (без или с расширенной ОПЗ)

продолжат изменяться, постепенно релаксируя от начального состояния для нулевого тока до конечного состояния с фиксированным током.

В качестве проверки корректности перехода от формулы (2.10) к (2.11) следовало бы после каждого проведения вычислений распределения электрического поля для набора моментов времени вычислять распределение тока смещения вдоль координат x и t , затем сравнивать его с полным током в те же моменты времени.

В качестве примера такого анализа можно рассмотреть рис. 2.2ж,з диссертации для тока проводимости системы, где, в частности, ток проводимости вполне заметно отличается от полного тока вблизи границы мембрана/раствор для широкого интервала времени между моментами 1 и 4, т.е. пока продолжается релаксация распределений концентраций в электронейтральной области.

Примерно такая же величина тока смещения (в пределах 1.5% от полного тока) наблюдается на рис. 2.2ж,з во всей расширенной области ОПЗ.

6. При описании движения раствора, вызванного ионным транспортом, используется соотношение:

... f – плотность силы. При моделировании электроконвекции величина f - это плотность электрической силы $f = -(z_1 c_1 + z_2 c_2) \nabla \varphi$.

Имеется в виду, что действие электрического поля $E = -\nabla \varphi$ вызывает направленное движение ионов, которое передается воде за счет трения. Однако движение ионов в пространстве происходит под действием двух вкладов – электрического (см. выше) и диффузионного. Не будет ли сила, действующая на частицу раствора, определяться суммой этих вкладов?

7. Известно, что в электрохимических системах – в отличие от мембранных - не наблюдаются сверхпредельные токи, хотя формальная постановка задачи, например, для осаждения металла из бинарного электролита аналогична транспорту одного из ионов этого электролита через мембрану при ее полной селективности. Может ли диссертант предложить объяснение/гипотезу причин этого радикального различия электрохимических и мембранных систем?

8. В диссертации описано численное решение большого числа различных задач ионного транспорта в сверхпредельных режимах с использованием современных коммерческих вычислительных средств таких как Comsol Multiphysics. Не вызывает сомнений как высокая компетенция автора в этой области, так и его энтузиазм при выполнении этой работы. К сожалению, эти прекрасные качества, необходимые для ученого, привели, как мне показалось при изучении диссертации, к желанию минимизировать время на ее "шлифовку", в результате работа имеет ряд важных технических недостатков. Привожу некоторые примеры:

8а. *Электромембранные системы функционируют, как правило, в двух электрических режимах: потенциодинамическом (ПДР), когда задаётся скачок потенциала, и гальванодинамическом (ГДР), когда задаётся плотность протекающего через систему тока.*

Если определение ПДР, на первый взгляд, кажется четким, то определение термина ГДР вызывает вопрос: идет ли речь – по аналогии с ПДР – о режиме со скачком тока с нулевого до фиксированного во времени значения? Только из обсуждения с автором выяснилось, что термин ГДР включает любое изменение тока во времени – как его скачок, так и линейное изменение во времени.

Кроме этих двух режимов, в диссертации десятки раз используются еще два термина: потенцио- и гальваностатический режимы, определение которых вообще отсутствует. Ввиду определения термина ПДР выше кажется, что эти "статические" режимы представляют стационарный/установившийся процесс. Однако последующее изучение диссертации показало, что автор использует каждый из этих терминов как для стационарного состояния, так и для режима релаксации системы после скачка (потенциала или тока), тогда как режим релаксации уже включен в режим как ПДР, так и ГДР.

Отмечу, что эта путаница в терминологии (как в диссертации, так и в автореферате) относится к основному для диссертации режиму ГДР.

8б. В параграфе 2.1 дается список приближений для 1D модели ионного транспорта:

Плотность, температура и диэлектрическая проницаемость раствора считаются постоянными...

В то же время не указаны такие важные приближения как постоянство коэффициентов диффузии ионов и пренебрежение эффектами неединичных величин их коэффициентов активности, а также использование соотношения Эйнштейна.

8в. Используемые уравнения ионного транспорта названы уравнениями Нернста-Планка, тогда как к этим двум именам следует добавлять имя Эйнштейна, который вывел соотношение между подвижностями ионов и их коэффициентами диффузии, что позволило резко уменьшить число параметров модели.

8г. Формулировка задачи (например, для 1D модели системы; раздел 2.1) дана не вполне последовательно.

После системы стандартных транспортных уравнений и выражения для полного тока в размерных переменных следовало сначала сформулировать для них полную систему начальных и граничных условий - тоже в размерных переменных - и только после этого вводить определения безразмерных величин и давать уравнения и условия в безразмерной форме.

Далее приводятся результаты численного решения для этой модели – вообще без какого-либо комментария о том, как решение было получено, тогда как обсуждение численных методов для всех систем отнесено почти на 100 страниц – в главу 4. Такое изложение удобно для читателей статей, которые в большинстве не интересуются этими методами, тогда как в диссертации было бы предпочтительным следовать логике выполнения работы: 1) формулировка модели системы и описывающих ее соотношений, 2) описание метода решения, 3) обсуждение результатов расчета.

8д. В разделе 1.1 указано:

С помощью электродов создается электрическое поле, которое движет анионы к аноду, а катионы к катоду.

Такая формулировка, которая часто встречается даже в книгах по электрохимии, создает неверное представление о том, что напряженность электрического поля внутри раствора электролита создается за счет электрического поля зарядов, расположенных на поверхностях электродов. На самом деле наложенная разность потенциалов между токоподводами электродов (в случае двухэлектродной ячейки) индуцирует прохождение тока через ячейку, что и генерирует распределение потенциала внутри раствора, т.е. электрического поля, которое, таким образом, никак не связано с величинами зарядов на поверхностях электродов.

Сделанные выше замечания носят рекомендательный и дискуссионный характер и не умаляют значимости выполненной работы, в которой решена крупная научная проблема математического моделирования сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах в гальванодинамическом режиме. Выдвинутые на защиту научные положения и сделанные выводы в полной мере обоснованы.

Заключение

Диссертация А.М. Узденовой является цельной 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 (физико-математические науки).

Диссертационная работа Узденовой Аминат Магоматовны на тему «Математическое моделирование сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах в гальванодинамическом режиме» соответствует критериям пп. 9-11, 13, 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 Магоматовна, 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, профессор, заведующий лабораторией проточных редокс-батарей и электроактивных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук


Воротынцев Михаил Алексеевич
« 27 » сентября 2024 г.

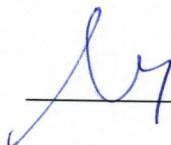
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Почтовый адрес: 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

Тел.: +7 495 955 44 87

e-mail: mivo2010@yandex.com

Я, Воротынцев Михаил Алексеевич, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.


Воротынцев Михаил Алексеевич

Личную подпись Воротынцева Михаила Алексеевича заверяю

Зав. канцелярией

