

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

кандидата химических наук, профессора кафедры «Аппаратурное оформление и автоматизация технологических производств ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет»

Беренгартена Михаила Георгиевича

на диссертацию **Кекина Павла Александровича**

«Кристаллизация карбоната кальция

в технологических водных системах»,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности **05.17.01 – Технология неорганических веществ** (технические науки)

Актуальность темы

Диссертационная работа Кекина П.А. посвящена актуальной задаче совершенствования процессов водоподготовки в современной химической промышленности, теплоэнергетике и других отраслях промышленности путем детального изучения кристаллизации карбоната кальция и расчета основных кинетических параметров этого процесса.

Совершенствование процессов водоподготовки и снижение процессов отложения осадков на оборудовании современных тепловых агрегатов актуально, так как высокая эффективность работы теплообменного оборудования в таких процессах в целом повышает эффективность тепловых процессов в теплоэнергетике и промышленности.

Противоречивость имеющихся литературных данных по кристаллизации карбоната кальция связана с имеющимися различными методологическими подходами и в связи с появлением современного приборного и лабораторного оборудования требует проведения детальных экспериментов с получением надежных результатов.

Полученные автором результаты по изучению кинетики кристаллизации карбоната кальция и точный расчет основных кинетических параметров этого процесса актуален для науки и прикладных приложений.

Анализ содержания работы

Диссертационная работа Кекина П.А. состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложений. Общий объем работы

составляет 119 страниц машинописного текста, включая 36 рисунков, 17 таблиц, список литературы из 142 наименования, 2 приложения.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, выполнен анализ состояния проблемы, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость, обоснована достоверность результатов исследования и обоснованность основных положений и выводов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе автор подробно анализирует основные исследовательские работы по изучению физико-химических свойств карбоната кальция, полиморфизма карбоната кальция, физико-химических основ процесса его кристаллизации из пересыщенных водных растворов.

Проанализированы методы изучения кинетики кристаллизации, действия антискалантов для ингибирования солеотложений.

Обсуждаются основные существующие технологические решения в современной водоподготовке.

Автором проанализированы как отечественные, так и зарубежные литературные источники за период с 1960-х годов до 2017 г., в том числе патентные решения по водоподготовке для уменьшения отложений на стенках оборудования.

Во второй главе «Объекты и методы исследования» подробно описаны методы исследования процессов кристаллизации из пересыщенных водных растворов карбоната кальция и применяемая для этого приборная база.

Приведенные характеристики оборудования, примененного для изучения кинетики кристаллизации карбоната кальция позволяют судить о достаточной достоверности полученных в работе экспериментальных результатов.

В третьей главе представлены результаты экспериментального изучения формальной кинетики кристаллизации карбоната кальция в водных растворах, а также влияния условий синтеза на характеристики осажденной фазы.

Описаны экспериментальные установки для изучения кинетики кристаллизации карбоната кальция из его пересыщенных водных растворов

как по жидкой, так и по твердой фазам.

Приведены соответствующие результаты в виде таблиц и графических зависимостей. Указаны доверительные интервалы, позволяющие сделать вывод о высокой точности полученных экспериментальных результатов.

По экспериментальным данным определены константы скорости кристаллизации при разных температурах, на основании которых рассчитано значение энергии активации процесса.

Изучено изменение размеров кристаллов в процессе кристаллизации при различных условиях (степень пресыщения раствора, температура, рН среды, условия перемешивания и т.д.). Установлено, что гетерогенный процесс кристаллизации протекает во внешнедиффузионной области.

В изученных температурном и концентрационном диапазонах определены условия формирования карбоната кальция различных модификаций и морфологии.

Изучено также влияние условий синтеза на кристаллическую структуру, дисперсность и морфологию осажденного карбоната кальция

Полученные данные могут быть использованы для прогнозирования и регулирования характеристик осажденного карбоната кальция при проектировании технологических процессов водоподготовки.

В четвертой главе рассмотрены практические технологические применения результатов проведенных исследований.

Предложены технологические решения по созданию схем водоподготовки с дозированием ингибиторов кристаллизации солей жесткости – антискалантов на различных участках технологической схемы. Экспериментально определены и предложены оптимальные концентрации антискалантов, позволяющие предотвратить кристаллизацию малорастворимых солей в технологическом оборудовании.

В выводах по диссертации автор обобщает основные положения диссертации:

- о разработке комплексного метода изучения кинетики процессов зарождения и роста частиц карбоната кальция из пересыщенных водных растворов;

- сообщает о новых результатах исследования кинетики кристаллизации и полученных регрессионных уравнениях, по влиянию параметров процесса на кристаллическую структуру, морфологию и дисперсность частиц;

- об условиях синтеза частиц карбоната кальция заданной кристаллической модификации и морфологии;

- о способе определения эффективной концентрации антискалантов, позволяющей предотвратить кристаллизацию малорастворимых солей в технологическом оборудовании.

Научная новизна работы состоит

- в разработанной новой оригинальной методике изучения кинетики процессов кристаллизации карбоната кальция из его пересыщенных водных растворов путем прецизионного контроля размера частиц в процессе кристаллизации;

- во впервые полученной с помощью методов динамического светорассеяния и оптической микроскопии при изучении твердой фазы кинетической зависимости изменения размера частиц карбоната кальция, начиная с процесса зарождения в широком диапазоне от 0,8 до 10^5 нм при различных степенях пересыщения раствора;

- во впервые полученном кинетическом уравнении для процессов зарождения и роста частиц карбоната кальция с учетом изменения площади их поверхности;

- в полученных с помощью комплексного анализа жидкой фазы уточненных кинетических параметрах процесса зарождения и роста частиц карбоната кальция для различных степеней пересыщения раствора в температурном диапазоне от 25 до 45 °С;

- в уточнении границ температурно-концентрационных диапазонов,

определяющих процесс формирования твердых частиц карбоната кальция заданной модификации и морфологии.

Практическая значимость результатов работы определяется

- в определении сочетания условий осаждения карбоната кальция (температура, соотношение компонентов, рН среды, ионная сила раствора), позволяющие регулировать морфологию, дисперсность и кристаллическую структуру образующегося осадка;

- в уточнении значения равновесной концентрации CaCO_3 в водном растворе при $t = 25^\circ\text{C}$, равное $0,575 \pm 0,01$ ммоль/л, имевшей существенно различающиеся значения в литературных источниках

- в разработке способ определения эффективной концентрации антискаланта для предотвращения кристаллизации малорастворимых соединений в технологическом оборудовании, нашедшем применение на практике.

Достоверность результатов исследований основана на:

- использовании современных методов исследования и средств измерения и контроля;

- использовании стандартных, апробированных в лабораторных и промышленных условиях методик исследования, современных методов анализа и обработки полученных результатов.

- корректном использовании положений теории кристаллизации из растворов.

Выполненная работа прошла апробацию на различных международных и отечественных конференциях и семинарах. Автор имеет 4 публикации в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендуемых ВАК, общее количество публикаций автора по теме диссертации составляет 10 работ.

Диссертация в целом написана грамотным научным языком, хорошо оформлена. Объем используемых источников по рассматриваемой тематике

обеспечивает необходимую глубину изучения проблемы. В работе сделаны необходимые ссылки на работы других авторов, а также выполненные соискателем в соавторстве. Автореферат и публикации автора отражают содержание диссертации, ее основные научные положения, результаты теоретических и экспериментальных исследований и выводы.

Замечания:

1. Раздел 1.2 литературного обзора (с. 10-15) со ссылкой на 11 известных учебников по физической химии содержит общую информацию о кинетике химических реакций и методах определения кинетических констант. Вряд ли целесообразно 15% литературного обзора посвящать общеизвестной информации.
2. На стр. 35 автор дважды употребляет термин «структура **морфного** карбоната кальция). Что имеется ввиду под термином «**морфный**»?
3. На стр. 67 автор называет регрессионные уравнения, приведенные в табл. 11 «математической моделью». Наверное, это не совсем корректно. Модель – это не список известных уравнений, а некое описание, «отражающее лишь наиболее существенные черты явления и представляющая собой продукт определенной схематизации реального процесса» (А.А. Гухман). Правильнее было бы описать, как проводилась обработка экспериментальных данных для получения этих уравнений.
4. Не достаточно корректно на рис. 15 и на рис. 16 и в табл. 15 (с. 71, 72, 77) приведены в качестве единиц измерения логарифмы размерных величин. Логарифмическая величина по определению представляет собой логарифм (десятичный, натуральный или при ином основании) **безразмерного** отношения двух одноименных физических величин (т.е. отнесенных к некому единичному размерному значению какой-то величины, например времени в 1 мин или в 1 с).
5. На с. 82 диссертации и на с. 8 автореферата автор говорит о времени достижения равновесной концентрации. Такое выражение также не совсем корректно, так как по определению равновесие означает равенство

скоростей прямого и обратного процессов, следовательно, время достижения равновесия равно ∞ , так как суммарная скорость при этом равна 0. Наверное, корректнее говорить о времени приближения к равновесию, времени выхода на асимптоту и т.д.

6. Облегчило бы работу с диссертацией и авторефератом наличие общего списка условных обозначений.

Заключение

Сделанные замечания не снижают ценности выполненного диссертационного исследования. Диссертационная работа Кекина Павла Александровича посвящена актуальной теме совершенствования процессов промышленной водоподготовки, разработке новых методик определения кинетических констант процесса кристаллизации солей жесткости определения эффективной концентрации антискалантов, подавляющих процесс кристаллизации малорастворимых солей.

Диссертационная работа содержит новые научные результаты и практические рекомендации, которые подтверждены приведенными актами испытаний.

Автором выполнен большой объем экспериментальных исследований, обосновывающий промышленную применимость предложенных им технологических решений. Работа прошла апробацию на различных отечественных и международных конференциях. Автор имеет 4 публикации в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендуемых ВАК.

Выполненная работа соответствует паспорту специальности 05.17.01, а именно, пунктам формулы специальности

3. «Технологические процессы (химические, физические и механические) изменения состава, состояния, свойств, формы сырья, материала в производстве неорганических продуктов»;

4. «Способы и средства разработки, технологических расчетов, проектирования, управления технологическими процессами и качеством

продукции применительно к производственным процессам получения неорганических продуктов».

и пунктам области исследования

1. «Химические и физико-химические основы технологических процессов: химический состав и свойства веществ, термодинамика и кинетика химических и межфазных превращений».

б. «Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами».

Данная работа по объему, структуре, научной новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов удовлетворяет требованиям к кандидатским диссертациям, изложенным в пунктах 9,10 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Кекин Павел Александрович несомненно достоин присуждения ему искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:

Кандидат химических наук,
профессор кафедры «Аппаратурное
оформление и автоматизация
технологических производств»,
ФГБОУ ВО «Московский
политехнический университет»
лауреат Премии Правительства РФ



Михаил Георгиевич Беренгартен

115280, г. Москва, ул. Автозаводская, д. 16.

Телефон: +7 (903) 728-97-87,

E-mail: berengarten@mail.ru

Подпись Беренгартена М.Г. заверяю:

Главный ученый секретарь Московского политеха

Профессор



И.И. Колтунов

Дата

07.02.2018