

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Кекина Павла Александровича

на тему «Кристаллизация карбоната кальция в технологических водных системах», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17. 01 – Технология неорганических веществ

В настоящее время, как в нашей стране, так и в мировой практике, ожидается расширение и рост использования воды в различных отраслях промышленности. Требования рационального природопользования заставляют специалистов принимать дополнительные меры по глубокой очистке и повторному использованию производственных сточных вод, созданию оборотных систем водоснабжения, разработке и совершенствованию мембранных и выпарных систем обессоливания воды, а также систем нагрева воды и парогенераторов.

К сожалению, используемые в настоящее время передовые технологии очистки и обессоливания воды, а также ее нагрева и охлаждения требуют высоких эксплуатационных затрат. Это в значительной степени связано с проблемой накипеобразования в трубопроводах и на поверхностях теплообмена, а также осадкообразования в мембранных системах, используемых для водоподготовки. Основным компонентом образующихся в водоочистных и в теплообменных системах отложения является карбонат кальция. Как показывает опыт изучения проблемы кристаллизации карбоната кальция, несмотря на важность проблемы и большой объем проводимых исследований, эффективных решений пока не найдено. Часто оказывается, что условия зарождения, образования и роста карбоната кальция в различных видах оборудования, например, мембранного, оказывается, чрезвычайно трудно определить. Вследствие этого оказывается чрезвычайно трудным определить эффективность разрабатываемых мероприятий по предотвращению осадкообразования, таких, как ингибирование. Карбонатная система чрезвычайно сложная для изучения, поскольку равновесные концентрации карбоната кальция зависят от большого количества различных факторов: значений концентраций, рН, пересыщений, ионной силы раствора, температуры и др. Во введении автором очень справедливо отмечено, что до сих пор нет единого мнения о значении равновесных концентраций карбоната кальция, в основе которых лежит определение значений его растворимости при различных условиях. В работах различных авторов наблюдаются разногласия в результатах определения параметров процесса кристаллизации карбоната кальция. В связи с этим, работа, которая ставит целью предложить новый экспериментальный подход к исследованию карбонатной системы и определить

закономерности формирования и роста зародышей кристаллов карбоната кальция, представляется чрезвычайно АКТУАЛЬНОЙ.

Актуальность диссертации не вызывает сомнений. Однако в работе актуальность не совсем удачно сформулирована как «попытка выяснить причину разногласий» у различных специалистов в определении параметров процесса кристаллизации и необходимость «изучения процесса кристаллизации с помощью трех независимых методов, основанных на разных физических принципах». Считаю, что при формулировании актуальности работы необходимо было отметить, что она состоит в необходимости применения новых подходов к изучению проблемы, в частности для оценки параметров кристаллизации на основе определения размеров кристаллов в процессе их роста.

На наш взгляд, и ЦЕЛЬ работы также сформулирована не вполне удачно, как «исследование кинетики кристаллизации карбоната кальция» и «изучение влияния физико-химических факторов на модификацию и морфологию» карбоната кальция. Цель должна быть изначально направлена на результат, в данном случае цель работы преследует получение результатов, на основе которых можно определить как параметры процесса кристаллизации, так и эффективность мероприятий по предотвращению кристаллизации, в частности, значения тех же параметров в присутствии ингибиторов.

Применение нового предложенного автором подхода к изучению и описанию процесса кристаллизации, состоящего в оценке размеров и морфологии кристаллов в процессе их образования и роста, безусловно, составляет НАУЧНУЮ НОВИЗНУ настоящей работы. Такой подход имеет огромное значение для изучения не только механизмов кристаллизации, но и механизмов действия различных ингибиторов и оценки их эффективностей.

Рассматриваемая работа, безусловно, имеет ПРАКТИЧЕСКУЮ ЦЕННОСТЬ. Однако практическая ценность состоит главным образом, не в том, что автором предложены новые экспериментальные методики и получены новые данные, на основе которых можно определить значения равновесной концентрации и другие параметры процесса. Практическая ценность, по нашему мнению, должна состоять в возможности сократить расходы на мероприятия по предотвращению осадкообразования благодаря разработанным методам контроля процесса кристаллизации.

ДОСТОВЕРНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ работы подтверждается использованием известных методик исследований и современных методов анализа.

Основные НАУЧНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ, представленные в настоящей работе, а именно эффективная методика изучения механизма образования и роста кристаллов карбоната кальция, ГЛУБОКО ОБОСНОВАНА многолетним опытом экспериментальных работ по кристаллизации и отсутствием

необходимых значений констант скорости реакций и равновесных концентраций для разных условий пересыщения. Именно предложенный автором экспериментальный подход, состоящий в определении размеров и морфологии образующихся кристаллов в процессе осадкообразования, позволяет определить необходимые и достоверные параметры этого процесса.

Работа прошла серьезную АПРОБАЦИЮ, результаты работы на целом ряде научных конгрессов и международных конференций, по теме диссертации опубликовано 10 научных работ. Положения, выносимые НА ЗАЩИТУ, возражений не вызывают.

Диссертация изложена на 119 страницах машинописного текста, включая 36 иллюстраций, состоит из введения, четырех глав, выводов, содержит список литературы, включающий 142 источника, а также имеет 3 приложения.

ПЕРВАЯ ГЛАВА содержит литературный обзор, посвященный описанию карбонатной системы в воде, проблемы образования карбонатных отложений и методов исследования процесса кристаллизации карбоната кальция. На наш взгляд, в литературном обзоре следовало бы больше внимания уделить систематизации различных методов изучения механизмов кристаллизации карбоната кальция, поскольку, как уже говорилось автором во введении, результаты, полученные разными исследователями, до сих пор очень противоречивы. Однако, несмотря на правильную постановку задачи исследований и справедливую критическую оценку рассмотренных работ, описанию проблемы, на наш взгляд, уделено недостаточно места. Так, росту зародышевых кристаллов и затравочных кристаллов посвящены ссылки [41 – 47], а подробный разбор гомогенного зародышеобразования сделан только на основе работы [48].

Разделы 1.5 и 1.6 написаны не очень удачно. Проблемы водоподготовки (особенно кристаллизации карбоната кальция в различных видах оборудования) очень различны в различных областях водоподготовки, имеют в каждом случае свою специфику и определяются различными причинами и условиями. Такой обзор мог бы иметь ценность, если бы был написан специалистом в области водоподготовки. То же касается и обзора по применению ингибиторов в системах водного хозяйства. Ингибирование отложений – огромная область, и систематизировать ее под силу специалистам в этой области. Так, использование полифосфатов, фосфонатов, полиакрилатов и новые работы по синтезу ингибиторов имеют различные причины, и целью поиска новых ингибиторов является не повышение эффективности ингибиторов, а экологические и технологические причины. Кроме того, разные области применения ингибиторов характеризуются очень различными условиями из работы. Поэтому, на наш взгляд, при определении области применения результатов настоящей работы следовало бы сузить область поиска.

ГЛАВА 2 описывает методы анализа воды и методы оценки размеров кристаллов, используемые в экспериментальной части работы. На наш взгляд, эта информация могла бы быть успешно размещена в приложениях.

ГЛАВА 3 описывает проведенные экспериментальные исследования и является очень важной и отличительной частью настоящей работы. С помощью лазерного анализатора автором проведены определения размеров частиц, которые позволяют определить индукционный период, определять влияние пересыщения на размеры кристаллов и их морфологию, изучать условия образования кристаллов и начала кристаллизации. Рисунок 20 дает наглядное подтверждение правильности выбранного пути исследований. Однако, на наш взгляд, следовало бы расширить область исследований и представить рост кристаллов в зависимости от различных факторов: температуры, различных типов ингибиторов, значений рН, ионной силы раствора и т.д.

Следует отметить, что разработанная и примененная в настоящей работе методика исследований имеет очень большое значение для выяснения условий формирования отложений в различных системах водного хозяйства и для определения эффективности мероприятий по предотвращению образования карбоната кальция.

ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА содержит, на наш взгляд, недостаточно материалов, которые могли бы успешно проиллюстрировать эффективность практического применения разработанной методики исследований. Так, глава содержит только один рисунок, на котором показаны результаты определения продолжительности индукционного периода кристаллообразования в присутствии фосфонового ингибитора как демонстрация его эффективности. Для подтверждения возможности эффективного контроля роста кристаллов следовало бы привести результаты целой серии экспериментов, описывающих влияние состава исходной воды, степени пересыщения, величины рН, солесодержания, типов ингибиторов и их доз на рост кристаллов

Несомненно, сильной и отличительной стороной работы является разработка новой методики исследования образования и роста кристаллов карбоната кальция путем определения размеров частиц в течение времени и изучения морфологии растущих кристаллов. Однако, к сожалению, автор ограничился определением продолжительности индукционного периода образования зародышей кристаллов как метода определения равновесной концентрации и оценки эффективности действия ингибиторов. Между тем, разработанная методика может быть эффективно применена для изучения условий зарождения и образования отложений как на теплопередающих поверхностях, так и на мембранах. Это становится возможным путем сопоставления размеров и формы кристаллов и условий их образования. Ведь до сих пор причины и условия зарождения кристаллов как в теплообменниках, так и в мембранных аппаратах до сих пор неизвестны, поэтому и все

мероприятия по их предотвращению, включая ингибирования, не дают ожидаемого эффекта.

Поэтому следует обратить внимание и на замеченную, на наш взгляд, слабую сторону работы. Имея бесспорную научную ценность и значимость, работа, тем не менее, не предлагает подходов к изучению причин роста осадков в различных видах оборудования и оценки эффективностей мероприятий, направленных на борьбу с этим явлением. Следовало бы, на наш взгляд, определить области применения разработанного экспериментального подхода, с тем, чтобы постараться определить условия осадкообразования в конкретных практических случаях. К сожалению, описанный экспериментальный подход не предлагает наглядных примеров решения задачи. Условия проведения эксперимента (сливание концентрированных растворов хлорида кальция и карбоната натрия) не соответствует условиям формирования отложений в водоподготовительных и оборотных системах, а соответствует условиям реагентного умягчения. В задачу автора это не входило, тем не менее, можно выразить сожаление, что новая яркая эффективная разработка недостаточно удачно представлена.

Диссертация выполнена на высоком научно-техническом уровне, хорошо оформлена и иллюстрирована графиками зависимостей и микрофотографиями. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации. Положительно оценивая работу Кекина П.А., следует отметить некоторые замечания и пожелания.

1. В диссертации, на наш взгляд, не вполне удачно сформулированы актуальность работы, ее цели и практическая значимость. Формулировка актуальности. Актуальность работы четко не сформулирована. Автором справедливо отмечено, что современным исследователям не достает данных по равновесным концентрациям карбоната кальция и единых взглядов на механизмы роста кристаллов и влияния ингибирующих веществ на этот процесс, что во многом определяется отсутствием эффективных методик экспериментальных исследований. По нашему мнению, следует более четко представить актуальность работы как необходимость разработки и применения новой методики исследования механизмов зародышеобразования и кристаллического роста, позволяющей экспериментально получить основные параметры, описывающие ход этого процесса в различных условиях. Соответственно, цели работы также должны быть поставлены как получение экспериментальных зависимостей, позволяющих дать описание процесса образования кристаллов карбоната кальция, позволяющих прогнозировать рост отложений и количественно оценить эффективность мер, принимаемых для его предотвращения. И, конечно, практическая значимость работы заключается в получении экономического эффекта благодаря применению на практике

разработанных рекомендаций, позволяющих сократить расходы реагентов или снизить скорость образования отложений.

2. Литературный обзор (Глава 1) содержит, на наш взгляд, недостаточно глубокий анализ существующих взглядов на механизмы зарождения и роста кристаллов карбоната кальция в практике работы сооружений очистки, опреснения, нагревания и охлаждения воды. Прежде, чем сформулировать цели и задачи своей работы, автору следовало бы представить свой, более критический подход к описанию экспериментальных методов изучения процесса кристаллизации и механизмов ингибирования, более подробно обосновать их главные недостатки. В литературном обзоре упоминаются (раздел 1.5) различные практические случаи накипеобразования и осадкообразования в различных системах водного хозяйства, но не сделано попытки разобраться в условиях кристаллизации, которые имеют место в различных видах оборудования. А ведь именно это определяет возможность практического применения разработок автора. Точно так же, очень поверхностно, сделан обзор по проблеме ингибирования (Раздел 1.6). В описанных в работе областях (в обратном водоснабжении, в системах охлаждения, в установках обратного осмоса) применяются различные ингибиторы с различными свойствами. Поэтому автору, который поставил своей целью разработать и глубоко разобраться в механизмах кристаллизации и ингибирования, следовало бы лучше представлять себе возможность применения своих разработок на практике. На наш взгляд, автору следовало бы сузить круг описываемых практических областей применения и сосредоточиться на одной области, например на применении ингибиторов в обратном осмосе.

3. Четвертая глава посвящена описанию возможности практического применения результатов исследований автора. Как уже говорилось выше, представленный автором подход к изучению карбонатной системы и кристаллизации карбоната кальция дает огромные возможности для понимания условий зарождения кристаллов в различных видах оборудования. Особенно эффективна разработанная автором методика при определении условий зарождения кристаллов и влияния ингибиторов на скорость образования зародышей и их дальнейшего роста. К сожалению, автором не представлено экспериментальных зависимостей по наблюдениям за ростом кристаллов в присутствии ингибиторов. Таблица 17 представляет только «возможности» получения таких зависимостей. Автор ограничился лишь определением зависимости продолжительности индукционного периода (момента начала кристаллизации в экспериментах автора) от дозы ингибитора. Следует отметить, что условия проведения автором экспериментов не соответствуют условиям зарождения кристаллов в теплообменниках или аппаратах обратного осмоса. Несмотря на бесспорную эффективность применения ингибиторов

проблема накипеобразования в теплообменниках так и не решена, и от автора такой интересной работы можно было бы ожидать более глубоких исследований по применению ингибиторов и прогнозу роста отложений карбоната кальция на теплообменных поверхностях, или хотя бы рекомендации по проведению экспериментов.

4. Раздел 4.2 содержит лишь схемы дозирования ингибиторов в различных системах водного хозяйства и не несет, на наш взгляд, никакой полезной информации. Такой раздел имел бы практическую ценность, если бы наряду с представленными схемами приводились бы примеры применения ингибиторов, особенности и специфика их работы, условия применения, намечены пути исследований для решения проблемы осадкообразования.

5. Диссертация написана на хорошем научном языке, легко читается и красиво оформлена. Однако при прочтении встречается ряд неудачных, на наш взгляд, выражений, так называемый научный «жаргон» типа:

- «впервые получена зависимость размера частиц CaCO_3 для различных степеней пересыщения в диапазоне от 0,8 нм до 100 мкм с момента начала их детектирования до состояния равновесия» (стр.6);

- «...технология водоподготовки, направленная на подавление образования осадка» (стр.95);

- «В обратноосмотический аппарат подается природная вода, прошедшая предварительную обработку и требующая добавления антискаланта с целью снижения влияния последствий возникающей в процессе мембранного разделения концентрационной поляризации, обуславливающей, в свою очередь, протекание кристаллизации...» (стр.100).

Других замечаний нет.

Оценивая работу в целом, следует отметить, что диссертация П.А. Кекина является самостоятельным научным трудом, в котором на основании выполненных автором исследований научно обоснована и опробована в лабораторных и производственных условиях новая методика изучения закономерности кристаллизации карбоната кальция и количественной оценки эффективности применяемых мероприятий для предотвращения этого процесса в системах очистки, обессоливания, нагревания и охлаждения воды. Такой разработанный автором экспериментальный подход выгодно отличается от традиционных и общепринятых исследований роста кристаллов «затравки» и дает возможность получить более достоверные результаты.

Высказанные замечания не влияют на общее положительное впечатление от работы, выполненной на высоком научном уровне и имеющей, несомненно, существенную практическую ценность.

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».

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

На основании вышеизложенного считаю, что диссертация П.А. Кекина по своей актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 (в редакции от 2 августа 2016 г.), предъявляемым к работам, представленных на соискание ученой степени кандидата технических наук, а ее автор – Кекин Павел Александрович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:

доктор технических наук, профессор,

профессор кафедры водоснабжения и водоотведения НИУ МГСУ

Первов Алексей Германович

09.02.2018

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет» (НИУ МГСУ)

Адрес: 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, 26

Тел./факс: 8 (495) 287-49-14 / 8 (499) 183-44-38

Тел.: 8 (499) 183-36-29

E-mail: PervovAG@mgsu.ru

Подпись профессора Первова А.Г. удостоверяю:



ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАЧАЛЬНИКА
УРП М.А. КОВАЛЬ