

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель генерального директора
по оперативному управлению ОАО «ВТИ»
В.В. Мартынов
2018 г.



ОТЗЫВ

Ведущей организации - открытого акционерного общества «Всероссийский дважды ордена Трудового Красного Знамени теплотехнический научно-исследовательский институт» (ОАО «ВТИ») на диссертационную работу 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».

Актуальность темы диссертационной работы

Как известно, осаждение солей жесткости, к которым относится карбонат кальция, представляет серьезную проблему для бытового, теплообменного и технологического оборудования, в связи с чем, повышение эффективности процессов водоподготовки в различных приложениях является актуальной задачей. Изучение влияния различных физико-химических факторов на кинетику процесса кристаллизации и характеристики осажденной фазы позволяет получить новые данные и определить условия для осуществления направленного формирования карбоната кальция заданной кристаллической модификации и морфологии, регулирования дисперсности образовавшихся частиц с целью облегчения их выделения из водных суспензий. Важность проблематики, затронутой автором, подтверждается тем, что работа выполнялась с учетом востребованности новых технологических решений для контроля и регулирования процесса кристаллизации, повышения эффективности технологии водоподготовки и увеличения срока службы теплообменных и мембранных аппаратов обессоливания и концентрирования природной воды.

Краткий анализ содержания

Диссертационная работа Кекина П.А. состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 119 страницах машинописного текста, включает 36 рисунков, 17 таблиц, список литературы содержит работы 142 отечественных и зарубежных авторов, приложения.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована ее цель, основные задачи исследования, основные подходы и методы их решения, показана научная новизна и практическая значимость.

В первой главе на основе анализа литературных источников рассмотрены основные физико–химические свойства карбоната кальция, его полиморфизм, физико–химические основы процесса кристаллизации карбоната кальция из пересыщенных водных растворов, факторы, на него влияющие, методы аналитического контроля, а также кинетика процесса.

Во второй главе приведены характеристики исходных веществ и методы исследования изучаемых систем.

В динамике процесса кристаллизации анализ жидкой фазы исследуемых систем выполняли химическим, потенциометрическим и кондуктометрическим методами; твердой фазы - методами рентгенографии и электронной микроскопии. Оценку размера частиц карбоната кальция в диапазоне 0,8 нм – 100 мкм проводили комбинированием методов динамического рассеяния оптического излучения и оптической микроскопии.

В третьей главе приведено описание экспериментальных установок, условий гомогенного синтеза карбоната кальция и исследования кинетики кристаллизации карбоната кальция при температурах 25, 35, 45°С в диапазоне 2-6-ти кратного пересыщения, расчет энергетических характеристик процесса, а также сопоставление результатов кинетического эксперимента, полученные независимыми методами анализа жидкой и твердой фаз. Показано влияние соотношения хлоридной и карбонатной/гидрокарбонатной составляющих водных систем на

морфологию, кристаллическую структуру и размер частиц осажденного карбоната кальция.

В качестве положительных результатов работы можно отметить хорошее соответствие между временными зависимостями концентрации карбоната кальция и средним размером частиц, что, по-видимому, подтверждает достоверность полученных данных. Таким образом, можно констатировать, что сам эксперимент выполнен достаточно аккуратно и получены вызывающие доверие результаты. Разработка удобного и надежного способа кинетического контроля за процессом снятия пресыщения направлена на применение этого метода для решения конкретных задач.

В четвертой главе приведены технологические решения, направленные на повышение эффективности реагентной водоподготовки на примере теплообменного и мембранного оборудования.

Выводы диссертационной работы сформулированы в 8 пунктах, которые в достаточной мере отражают ее теоретическое и прикладное значение.

Достоверность и обоснованность результатов

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, приведенных в диссертационной работе Кекина П.А., подтверждается применением комплекса современных методов исследования, воспроизводимостью экспериментальных результатов и их публикацией в изданиях, рекомендуемы ВАК.

Работа прошла апробацию на всероссийских и международных конференциях. Основные результаты докладывались на Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-МКХТ» (г. Москва, 2014, 2015, 2016), XIX Международной конференции, студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (г. Москва, 2012), II конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, ИОНХ им. Н.С. Курнакова, 2012), научно-практическом семинаре «Роль

аналитических служб в обеспечении качества минеральных удобрений и серной кислоты» (г. Москва, ОАО «НИУИФ имени профессора Я.В. Самойлова», 2014), международной конференции «Laser Optics» (г. Санкт-Петербург, 27 июня – 01 июля 2016 г.).

По материалам диссертационной работы опубликовано 10 научных статей, в том числе 4 статьи в изданиях, рекомендуемых ВАК. Научные публикации достаточно полно отражают основное содержание работы. Выводы по результатам исследований обоснованы и соответствуют цели и положениям, выносимым на защиту.

Автореферат диссертации адекватно отражает ее основное содержание, научную новизну, практическую значимость и выводы. В целом диссертация и автореферат соответствуют требованиям ГОСТ Р 7.0.11-2011 «Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления».

Научная новизна и практическая значимость

Научная новизна диссертационной работы выражается следующими положениями:

1. Разработана оригинальная методика изучения кинетики процессов образования и кристаллизации CaCO_3 из пересыщенных водных растворов путем контроля размера частиц твердой фазы в процессе кристаллизации.
2. Впервые получена зависимость размера частиц CaCO_3 в диапазоне от 0,8 нм до 0,1 мм с момента начала детектирования до состояния равновесия для различных степеней пересыщения.
3. Впервые предложено математическое описание кинетики процессов зарождения и роста частиц карбоната кальция с учетом изменения их площади поверхности.
4. С помощью комплексного анализа жидкой фазы уточнены кинетические параметры процессов зарождения и роста частиц CaCO_3 в температурном диапазоне 25 – 45°C для различных степеней пересыщения.

5. Уточнены границы температурно-концентрационных диапазонов, определяющих процесс формирования CaCO_3 заданной модификации и морфологии.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Предложен новый метод изучения кинетики процессов кристаллизации CaCO_3 из пересыщенных водных растворов, который применим к изучению аналогичных процессов других малорастворимых соединений.
2. Определены сочетания условий осаждения CaCO_3 (температура, соотношение компонентов, водородный показатель, ионная сила раствора), позволяющие регулировать морфологию, дисперсность и кристаллическую структуру образующегося осадка.
3. Уточнено значение равновесной концентрации карбоната кальция в водном растворе при химическом осаждении равное $0,575 \pm 0,01$ ммоль/л, позволяющее корректировать известные литературные данные.
4. Разработан способ определения эффективной концентрации антискаланта для предотвращения кристаллизации малорастворимых соединений в технологическом оборудовании.

Материалы диссертационной работы Кекина П.А. могут найти применение на предприятиях химической промышленности, объектах теплоэнергетики, в отраслевых НИИ, в академических вузах и вузах химического и химико-технологического профиля при решении задач, связанных с исследованием кинетики кристаллизации малорастворимых соединений, а также при изучении способов влияния на протекание этого процесса.

Замечания по автореферату

Отсутствуют.

Замечания по диссертации

1. Автор работы инициировал образование и кристаллизацию CaCO_3 путем искусственного пересыщения раствора. На практике выпадение карбоната кальция происходит при нагреве воды за счёт отрицательной

растворимости этого соединения с ростом температуры. Это не полностью соответствует реально протекающему процессу в теплообменном аппарате.

2. В литературном обзоре (раздел 1.6) сделан обзор одного из наиболее распространённого метода предотвращения выпадения кристаллов карбоната кальция, а именно использование антискалянтов, а по-русски – стабилизаторов выпадения карбоната кальция в воде при подогреве и при концентрировании в аппаратах мембранного обессоливания. Тем не менее в работе отсутствуют эксперименты показывающие динамику образования кристаллов в присутствии хотя-бы одного наиболее эффективного антискалянта. Таблица 17 недостаточно информативна – не указано, какой реагент, нет начальной концентрации кальция и др.

3. Раздел 4 работы написан очень скромно (6 страниц из которых 3 страницы рисунков) и с определёнными ошибками на рис. 34, 35 и 36.

4. Считаем, что работа в направлении подбора наиболее эффективных антискалянтов должна быть продолжена с учётом того, что автор имеет большой опыт и качественное оборудование для развития этой работы.

5. Вывод 8 по работе не соответствует содержанию раздела 4, так как в тексте работы отсутствует описание предложенного "способа определения эффективной концентрации антискалянта".

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Кекина П.А., представляющую собой законченное научное исследование, характеризующееся научной новизной и имеющее практическую ценность.

Общая характеристика работы и соответствие паспорту специальности

Диссертационная работа Кекина Павла Александровича «Кристаллизация карбоната кальция в технологических водных системах» соответствует паспорту специальности 05.17.01 – «Технология неорганических веществ» – по следующим пунктам формулы специальности:

1. «Производственные процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты»;
2. «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 пунктах области исследования:

1. Химические и физико-химические основы технологических процессов: химический состав и свойства веществ, термодинамика и кинетика химических и межфазных превращений.
2. Явления переноса тепла и вещества в связи с химическими превращениями в технологических процессах.
6. Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами.

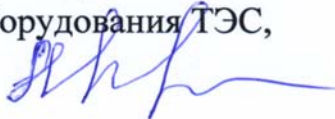
Считаем, что представленная диссертация Кекина П.А. «Кристаллизация карбоната кальция в технологических водных системах» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические решения, имеющие существенное значение для повышения эффективности процессов водоподготовки. По своей актуальности, научной новизне, достоверности и практическому значению диссертационная работа Кекина П.А. соответствует критериям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор – Кекин Павел Александрович – заслуживает присуждения

ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 –
«Технология неорганических веществ».

Протокол № 1 от « 05 » февраля 2018 г.

Заведующая отделением водно-химических процессов
тепломеханического оборудования ТЭС,

ОАО «ВТИ» к.т.н.



Кирилина А.В.

РФ, 115280, г. Москва, ул. Автозаводская, д. 14

Тел. +7 (495) 234-76-17, 234-76-30

Сайт: <http://www.vti.ru> Адрес электронной почты: vti@vti.ru