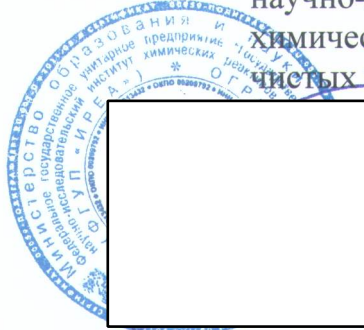


УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГУП «Государственный
ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский институт
химических реактивов и особо
чистых химических веществ»



Р.А. САНДУ

02 2016 г.

ОТЗЫВ ведущей организации

Федерального государственного унитарного предприятия «Государственный орден Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ» (ФГУП «ИРЕА») на диссертационную работу КОСТИНА Андрея Сергеевича «Математическое моделирование и оптимизация процесса получения наночастиц диоксида титана золь-гель методом», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08 – «Процессы и аппараты химических технологий»

Актуальность диссертационного исследования

Золь-гель метод, обнаруженный на рубеже XX столетия, широко изучался в 30-х годах прошлого столетия и получил широкое признание в 70-х годах, когда неорганические гели, сформированные при низких температурах, были превращены в стеклообразное состояние, минуя высокотемпературный процесс плавления. С тех пор этот метод широко используется в технологии неорганических материалов различного назначения. Вместе с тем при практическом осуществлении золь-гель технологии до сих пор преобладает эмпирический метод, основанный на подборе подходящих условий процесса. Поэтому математическое моделирование с целью оптимизации этого процесса представляет весьма актуальную проблему с точки зрения получения веществ с заданными свойствами, в том числе заданного гранулометрического состава.

С теоретической точки зрения эта работа является также весьма актуальной как целенаправленная попытка развития работ в области термодинамики необратимых процессов, описания явлений коагуляции и агрегации с использованием расширенных представлений теории Дерягина-

Ландау-Фервея-Овербека (ДФО) и создания на этой базе методологии для расчетов золь-гель процессов.

Анализ структуры и содержания диссертации

Представленная диссертация Костина А.С. изложена на 169 страницах печатного текста, состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и 4 приложений (по описанию разработанного программного комплекса).

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и основные задачи, изложены научная новизна и практическая значимость, данные об апробации работы.

В главе 1 (стр. 15-38), представляющей обзор литературы, рассмотрены основные методы получения диоксида титана, основные положения теории агрегативной устойчивости, изложены основные методы конструирования математических моделей. В результате анализа литературных данных показана возможность создания математической модели, учитывающей физико-химическую сущность явлений, протекающих в золь-гель процессе получения диоксида титана.

В главе 2 (стр. 39-49) описаны экспериментальные исследования по получению диоксида титана золь-гель методом. При этом установлено, при каких условиях и вспомогательных реагентах можно получить наноразмерные частицы диоксида титана, используемые далее (глава 5) при создании катализатора для водородного топливного элемента.

В главе 3 (стр. 50-73) получены основные научные результаты диссертации. В разделе 3.1 представлены законы сохранения массы, импульса и энергии для сплошной и дисперсной фазы с учетом явлений агрегации частиц. Получена диссипативная функция производства энтропии, представляющая собой произведение термодинамических потоков на термодинамические движущие силы. На основании анализа производства энтропии получены структуры термодинамического потока и движущей силы агрегации (в реальных условиях проводимых экспериментов). В разделе 3.2 развит вариационный принцип Пригожина с целью получения соотношений для предельных размеров частиц,

устойчивых к агрегации (в реальных условиях проводимых экспериментов для любых золь-гель процессов получения неорганических оксидов).

В главе 4 (стр. 74-111) с использованием полученной в главе 3 структуры термодинамического потока приведены соотношения для «константы» агрегации (определяющей суть движущей силы агрегации) при быстрой и медленной агрегации частиц диоксида титана для двух механизмов агрегации – гидроксильного и алкоксидного. Такую возможность исследования этих механизмов дала разработанная автором математическая модель, учитывающая распределение кластеров по структурным составляющим, входящим в кластер дисперсной фазы: атомы титана, кислорода, а также атомы водорода и алкильные группы, входящие в состав непрореагировавших групп. По одному заданному мольному соотношению компонентов были определены феноменологические коэффициенты двух механизмов агрегации, а адекватность математической модели была проверена для остальных найденных экспериментальным путем значений размера диоксида титана при других мольных соотношениях компонентов. На основе проведенного вычислительного эксперимента раскрыты физико-химические особенности протекающих одновременно процессов: гидролиза и агрегации различных групп, что подтверждает возможность получения наночастиц диоксида титана заданного размера золь-гель методом в присутствии стабилизатора – азотной кислоты при температуре 25°C.

В главе 5 (стр. 112-126) диссертантом представлен инженерный расчет параметров реактора для получения диоксида титана при использовании его в качестве промотора для катализатора водородного топливного элемента, необходимого для производства 1000 автомобилей в год.

В заключении диссертации автором сформулированы выводы, в которых в полной мере отражена научная новизна, основная теоретическая и прикладная ценность проделанной работы.

Список литературы содержит 96 источников.

Приложения включают описание разработанного программного комплекса для моделирования процесса получения диоксида титана золь-гель методом и авторское свидетельство на зарегистрированную программу.

Научная новизна

Научная новизна заключается в следующем:

1) в развитии аппарата механики гетерогенных сред в виде полученных автором уравнений сохранения массы, импульса и энергии с учетом явления агрегации включений;

2) в развитии аппарата термодинамики гетерогенных сред: представлении диссипативной функции производства энтропии, учитывающей необратимые явления агрегации; а также структур термодинамических потоков и движущих сил агрегации;

3) в применении вариационного принципа минимума производства энтропии и теории агрегативной устойчивости, выраженных в виде уравнений, характеризующих равенство нулю движущей силы агрегации и производной энергии взаимодействия частиц по расстоянию между частицами, выполнение которых определяет предельный устойчивый размер образований при агрегации частиц (в условиях проведения эксперимента);

4) в выявлении определяющей роли структурной составляющей в энергии взаимодействия при агрегации частиц диоксида титана;

5) в определении преобладающей роли гидроксильных групп в механизме агрегации при различных мольных соотношениях компонентов;

6) в создании методологии расчета золь-гель процессов оксидов на основе использования аппарата термодинамики необратимых процессов.

Значимость полученных результатов для теории и практики

Полученные диссертантом результаты являются значимыми как для теории, так и для практики процессов получения диоксида титана золь-гель методом. С точки зрения теории значимым является результат создания теоретических и методологических основ для моделирования и расчета процессов получения неорганических оксидов золь-гель методом. С точки зрения практического использования значимыми являются следующие результаты:

1) разработана математическая модель золь-гель процесса получения диоксида титана, позволяющая оценить влияние мольных соотношений компонентов и условий эксперимента на размер получаемых частиц диоксида титана;

2) разработан программный комплекс (представленный в приложении) для моделирования процессов получения широкого класса оксидов золь-гель методом;

3) получен наноразмерный диоксид титана, который был использован для создания катализатора водородного топливного элемента со сниженным содержанием платины, но при этом не уступающий по эффективности применения лучшим коммерческим образцам.

Рекомендации по использованию результатов и выводов

Результаты проведенных исследований и найденных режимов получения ультрадисперсного диоксида титана имеют большие перспективы практического применения в различных областях науки и техники: в энергетике, микроэлектронике, волоконно-оптической связи, в полупроводниковой, атомной и космической технике, строительной индустрии, а также в качестве катализаторов в различных химических процессах, в том числе в топливных элементах.

Полученные теоретические результаты можно квалифицировать как теоретические основы создания широкого класса неорганических оксидов, поиска оптимальных условий их получения со специальными заданными свойствами. Результаты диссертации могут быть полезны при проведении научно-исследовательских работ в университетах и научных центрах по получению новых материалов с использованием нанотехнологий.

Степень достоверности и обоснованности результатов

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации А.С. Костина, базируется на применении современных методов исследования, в том числе на методах механики сплошных и гетерогенных сред, неравновесной термодинамики необратимых процессов, теории ДЛФО, характеризуется корректным использованием методов математического моделирования, системного анализа и принципов теории параллельного программирования. Основные результаты исследований автора не противоречат известным результатам работ отечественных и зарубежных ученых. Сопоставление результатов численных

экспериментов показывает их хорошую согласованность с теоретическими положениями.

Работа прошла апробацию на ряде конференций. По результатам исследований опубликовано 6 работ, из них 3 в статьях в рецензируемых журналах, определенных ВАК, также получено авторское свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Замечания по работе

1. Представленный в 1 главе диссертации обзор литературы не обладает достаточной широтой для обобщений и сопоставления с аналогичными процессами с участием алкоксидов элементов IV группы, например, тетраэтоксисилана (ТЭОС). Между тем такое сопоставление предоставляет автору работы шанс не упустить возможность подтверждения своих результатов. В частности, обнаруженный автором механизм агрегации с предпочтительным участием гидроксильных групп фактически означает, что гидролиз продукта происходит по схеме нуклеофильного замещения с последующим образованием воды в процессе конденсации. Этот результат подтверждается экспериментальными исследованиями гидролиза ТЭОС с помощью меченых атомов, показавших, что этот процесс во всех случаях, как в кислотной, так и щелочной области, является результатом нуклеофильной атаки кислорода молекулы воды на атом кремния с предпочтительным протеканием процесса по механизму SN_2 . Здесь же отметим, что щелочной гидролиз исследуемого продукта в работе не обсуждался.

2. Расшифровка величин, входящих в уравнение (1.9), определяющего ионную силу раствора, выполнена не корректно.

3. Из текста диссертации не ясно, как определялась величина диффузной части двойного электрического слоя, а также каким образом в представленных математических моделях учитывается скорость перемешивания?

4. Представленный инженерный расчет носит схематичный и неполный характер, в частности не приведен экономический эффект от использования диоксида титана при производстве катализаторов для 1000 двигателей в год с учетом всех факторов процесса, включая выход целевого продукта при различных соотношениях исходных реагентов.

5. В тексте диссертации имеются излишние повторы, так ряд уравнений (3.20) – (3.25) полностью дублирует уравнения (1.7) – (1.12).

Общая характеристика работы и соответствие паспорту специальности

В целом, указанные замечания носят частый характер и не влияют на общую положительную оценку диссертационного исследования, выполненного автором самостоятельно на высоком научно-техническом уровне. Диссертационная работа хорошо структурирована, хорошо проиллюстрирована, оформление соответствует требованиям ВАК при Минобрнауки РФ. Автореферат в основном отражает содержание диссертации, актуальность темы, новизну, практическую значимость и личный вклад автора в проведенное исследование.

Тематика исследования, формулировка его целей и задач, предмет, научная новизна, области приложения полученных результатов, используемые методы анализа и общая направленность работы подтверждают ее соответствие паспорту специальности 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий по разделам:

«Фундаментальные разработки в изучении явлений переноса энергии и массы в технологических аппаратах»;

«Методы изучения химических процессов и аппаратов, совмещенных процессов. Приемы, способы и методология изучения нестационарных режимов протекания процессов в химической аппаратуре».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании изложенного ведущая организация считает, что диссертация на тему «Математическое моделирование и оптимизация процесса получения наночастиц диоксида титана золь-гель методом» является законченной научно-квалификационной работой, которая соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а ее автор Костин А.С. заслуживает присуждения ему степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий.

Диссертационная работа была заслушана и обсуждена (были заданы вопросы, имела место дискуссия), отзыв заслушан и одобрен на заседании Ученого совета ведущей организации, протокол № 1 от 20 января 2016 г.

Зав. лабораторией тонкого неорганического синтеза,

доктор химических наук, профессор


Т.Р. Аллахвердов

Ученый секретарь ФГУП «ИРЕА»,

кандидат химических наук


Е.В. Гришечкина

Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ»

Адрес: 107076, г. Москва, Богородский вал, д. 3.

Тел.: +7 (495) 963-70-70

Факс: +7 (495) 963-70-71

E-mail: office@irea.org.ru

Официальный сайт: <http://www.irea.org.ru/>