

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук, профессора кафедры процессов и аппаратов химических технологий имени Н.И. Гельперина Московского технологического университета Носова Геннадия Алексеевича 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 темы диссертационной работы

Процессы коагуляции, агрегации широко распространены в различных областях химической технологии, в таких процессах как массовая кристаллизация из растворов и в газовой фазе, грануляция, золь-гель процессы и др. Но до сих пор отсутствовало термодинамическое обоснование для описания структур термодинамических потоков и движущих сил данных процессов. Поэтому теоретические задачи, которые были поставлены перед диссертантом – использование принципов неравновесной термодинамики для определения структур движущих сил процессов агрегации, определения соотношений для устойчивых размеров при агрегации безусловно являются актуальными.

Прикладной аспект задач, поставленных перед диссертантом, связанный с определением условий получения наночастиц диоксида титана заданных размеров также носит актуальный характер в связи с широким использованием в настоящее время нанодисперсного диоксида титана в различных современных материалах.

Основное содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, четырех приложений. Работа изложена на 137 страницах машинописного текста, приложения расположены на страницах 138-169, содержит 40 рисунков, 13 таблиц.

Во введении сформулирована цель диссертационной работы, указана научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлены физико-химические свойства диоксида титана, основные методы его получения, проведен анализ золь-гель процесса получения диоксида титана, представлено современное состояние теории ДЛФО, а также существующие математические модели процессов гидролиза и агрегации. Анализ литературных источников показал, что недостаточно разработаны теоретические основы для получения наноразмерных частиц диоксида титана. В конце главы 1 формулируются цели и задачи диссертационной работы для получения диоксида титана золь-гель методом с заданными свойствами.

Вторая глава посвящена описанию всех проведенных экспериментальных исследований по получению диоксида титана золь-гель методом из тетрабутоксититана с использованием в качестве стабилизатора широкого класса веществ: азотной кислоты, глицерина, винной кислоты и др. Определение размеров частиц проводилось с использованием методов лазерной дифракции и фотон-корреляционной спектроскопии. В результате экспериментальных исследований был подобран стабилизатор (азотная кислота) и установлены условия проведения золь-гель, обеспечивающие получение частиц с радиусами в диапазоне 11 – 15 нм.

Третья глава диссертации посвящена теоретическому рассмотрению изучаемых процессов. В ней, используя термодинамический подход к описанию свойств гетерогенных сред, раскрыта сущность структур движущей силы агрегации и термодинамического потока агрегации. По соотношениям Онзагера получена зависимость для «константы» агрегации. Используя вариационный принцип минимума И.Р. Пригожина, получены уравнения, с помощью которых можно установить предельный размер при агрегации в соответствующих условиях проведения эксперимента. Энергетические составляющие энергий взаимодействия частиц (притяжения, электростатического отталкивания, структурная составляющая) были представлены с использованием теории ДЛФО.

В четвертой главе для раскрытия двух типов механизмов агрегации ОН-ОН, ОН-ОР была построена математическая модель с учетом функции распределения не только по размерам, но и по структурным составляющим

кластера (атомов титана, атомов кислорода, атомов водорода, алкильных групп). Используя такую функцию распределения диссертант выполнил вычислительный эксперимент по изучению механизмов агрегации и гидролиза, в результате чего была выявлена преобладающая роль механизма ОН-ОН над механизмом OR-ОН. Был также установлен диапазон концентраций азотной кислоты (0.2 – 0.4 моль/л), который обеспечивает получение наночастиц диоксида титана заданного размера для применения их в водородных топливных элементах.

В пятой главе приводятся результаты применения полученного диссертантом диоксида титана при приготовлении сотрудниками лаборатории электрохимии института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина катализатора с уменьшенным в два раза содержанием платины по сравнению с коммерческим катализатором. В пятой главе диссертантом проведен расчет параметров реактора для получения диоксида титана в количестве, необходимом для выпуска 1000 автомобилей в год, работающих на водородном топливе.

В приложениях представлен разработанный диссертантом программный комплекс в соответствии с ГОСТом (описание программы, руководство программиста по использованию программы, листинг программы для ее использования другими исследователями).

Научная новизна диссертационной работы

В диссертационной работе Костина А.С. проведены экспериментальные и теоретические исследования, которые позволили получить ряд оригинальных результатов, к которым можно отнести:

- для алкоксидного золь-гель метода подобраны мольные соотношения компонентов: тетрабутоксититан, изопропиловый спирт, азотная кислота, вода, обеспечивающие получение наночастиц диоксида титана размеров в диапазоне 11 – 15 нм, при температуре 25°C;

- на основе аппарата термодинамики гетерогенных сред получены структуры термодинамических движущих сил и термодинамических потоков процессов агрегации и коагуляции;

- на основе вариационного принципа минимума производства энтропии получены уравнения, обеспечивающие нахождение размера частиц системы, при котором прекращается процесс агрегации;

- используя соотношения Онзагера для быстрой агрегации найдена структурная зависимость «константы» агрегации от размера агрегирующих частиц, от составляющих энергий взаимодействия агрегирующих частиц;

- для алкоксидного золь-гель метода получения диоксида титана создана математическая модель, учитывающая сущность всех протекающих физико-химических явлений;

- на основе моделирования выявлено преобладание механизма агрегации ОН-ОН над механизмом ОН-ОР.

Практическая значимость диссертационной работы

В диссертационной работе Костина А.С. на основании выполненных экспериментальных и теоретических исследований получен ряд важных практических результатов, к которым можно отнести:

- для алкоксидного золь-гель метода получения диоксида титана найден диапазон концентрации азотной кислоты, обеспечивающий для различных скоростей перемешивания получение наночастиц диоксида титана с радиусами в интервале 7 - 30 нм, а также найдено пороговое значение концентрации азотной кислоты, выше которого уже невозможно получить наноразмерные частицы диоксида титана;

- разработан программный комплекс, пригодный для моделирования процессов получения широкого класса оксидов металлов золь-гель методом;

- полученный диссертантом диоксид титана использован для создания нового катализатора топливного элемента, позволившего снизить вдвое содержание платины (по сравнению с коммерческим), но не уступающего ему по разрядным характеристикам.

Степень обоснованности и достоверность научных положений и

ВЫВОДОВ

Экспериментальные исследования выполнены на хорошем уровне с использованием стандартных методов регистрации и анализа полученных данных современной регистрирующей техникой. При решении поставленных

задач использованы известные методы: математического моделирования, теории разностных схем, механики гетерогенных сред, термодинамики необратимых процессов, теории ДЛФО, теории параллельного программирования. Полученные результаты не противоречат известным результатам отечественных и зарубежных исследователей, а также подтверждаются экспериментальными результатами самого автора.

Замечания

1. В литературном обзоре диссертационной работы недостаточно описаны существующие методы получения наночастиц диоксида титана.
2. При проведении экспериментальных исследований по алкоксидному золь-гель методу получения наночастиц диоксида титана рассматривался широкий спектр ПАВ, в диссертации отсутствует обоснование выбора этих ПАВ.
3. В главе 3 при определении диапазона, в котором находятся предельные размеры частиц диоксида титана (рис. 3.3), при расчете составляющих энергий не учитывалась их полидисперсность.
4. В главе 4 при описании преобладания механизма агрегации ОН-ОН над механизмом ОН-ОР не приведено сравнение с результатами работ других авторов.

Однако данные замечания не снижают общего положительного впечатления о рассматриваемой работе.

Заключение

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий, а именно:

Отраженные в диссертации Костина А.С. научные положения соответствуют формуле научной специальности 05.17.08 – процессы и аппараты химических технологий, «содержание которой базируется на физических явлениях (перенос энергии и массы, химические превращения, катализ, физико-химические воздействия на перерабатываемые материалы и т.п.), физической химии (в наибольшей мере – термодинамике)»; «научная дисциплина ориентирована на совершенствование аппаратного оформления

технологических процессов с позиций энерго- и ресурсосбережения»; «включает также решение проблем совершенствования и создания эффективных технологических схем и производств на основе использования современных машин и аппаратов. Это предполагает изучение свойств и режимов функционирования действующих или вновь создаваемых химико-технологических систем». А также диссертационная работа соответствует паспорту специальности 05.17.08 в области исследований:

-пункту «Фундаментальные разработки в изучении явлений переноса энергии и массы в технологических аппаратах» в части определения на основе законов сохранения массы, импульса, энергии в гетерогенных средах зависимостей для термодинамических сил и потоков агрегации;

-пункту «Методы изучения химических процессов и аппаратов, совмещенных процессов» в части разработки математического описания процесса агрегации, золь-гель процесса получения наночастиц диоксида титана, проведения расчетов по предложенным моделям; в части использования вариационного принципа минимума производства энтропии для определения условий проведения золь-гель процесса получения диоксида титана для создания частиц заданного размера.

На основании изложенного считаю, что диссертационная работа Костина А.С. на тему «Математическое моделирование и оптимизация процесса получения наночастиц диоксида титана золь-гель методом» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи, имеющей фундаментальное значение в изучении явлений агрегации частиц, а также изложены новые научно обоснованные технологические решения и разработки, позволившие определить оптимальные условия получения диоксида титана с заданными свойствами золь-гель методом для использования в водородной энергетике. Основное содержание диссертации изложено в 6 публикациях, отражающих содержание работы. Из них 3 статьи в рецензируемых журналах, определенный Высшей аттестационной комиссией, а также авторское свидетельство на программу для ЭВМ.

Автореферат полностью соответствует структуре и содержанию диссертации.

Таким образом, можно заключить, что работа соответствует критериям, установленным требованиями п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), а автор работы, Костин Андрей Сергеевич, заслуживает присуждения ему степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий.

Официальный оппонент,

доктор технических наук, профессор кафедры процессов и аппаратов химических технологий имени Н.И. Гельперина Московского технологического университета




Геннадий Алексеевич Носов
«01» февраля 2016 г.

119571, г. Москва, проспект Вернадского, 86

Тел.: (499) 936-88-54

E-mail: nosovga@mail.ru

Подпись д.т.н. проф. Г. А. Носова удостоверяю

Ученый секретарь МИРЭА



С.В. Булгаков