

Отзыв официального оппонента

на диссертационную работу Джаппарова Тамерлана Абсалам-Гаджиевича «Исследование термической стабильности алифатических спиртов в их водных растворах», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Актуальность темы диссертации. Знания о необратимом процессе термической деструкции (разрушении) молекул термонестабильных жидкостей (формиаты, органические соединения и др.) при субкритических и сверхкритических температурах необходимы как в научных исследованиях, так и в инженерной практике. Актуальность этой темы состоит в следующем. В экспериментальных исследованиях фазовых равновесий и критического состояния систем с ограниченной термической стабильностью при околоскритических температурах деструкция представляет значительные трудности в определении параметров фазовых переходов 2 рода и координат критической точки, погрешность которых в свою очередь влияет на форму кривой сосуществования фаз и ее прямолинейного диаметра в окрестности критической точки. Данный факт затрудняет также установление количественной связи между измеряемыми в эксперименте макроскопическими свойствами веществ со строением их молекул и характером межмолекулярных взаимодействий. Сильное влияние может оказать деструкция на точность p, v, T - измерений термонестабильных веществ и их растворов при сверхкритических температурах, следовательно, и на их термодинамическое поведение. В этом случае мы имеем дело с системой, состоящей из продуктов термического разложения исходного термонестабильного вещества, количественное соотношение которых зависит в основном от температуры. Для аналитического описания и прогнозирования свойств таких сложных систем нужны, во-первых, экспериментальные данные, в частности p, v, T, x - зависимости, проведенные при наличии термической деструкции молекул вещества. Во-вторых, масс-спектрометрический анализ продуктов термического разложения на всех его стадиях. В-третьих, значения кинетических параметров. При наличии этих

данных представляется возможным корректное математическое моделирование процесса термического разложения веществ и учет его влияния в расчетах технологических процессов, когда в качестве растворителя или соразтворителя целесообразно использование органических соединений.

Таким образом, тему рассматриваемой диссертационной работы можно считать актуальной и востребованной как для научных исследований, так и для практического приложения.

В связи с вышесказанным в диссертационной работе определены и решены следующие основные задачи:

1) создана пьезометрическая экспериментальная установка и разработана методика измерений для определения области термической стабильности и изучения процесса термического разложения жидкостей методом определения изотермического роста давления в системе;

2) определены значения температур начала термической деструкции индивидуальных и смешанных с водой спиртов (метанола, этанола, н-пропанола, н-бутанола);

3) установлена зависимость изотермической скорости разложения молекул спиртов от температуры, концентрации их и числа атомов углерода в молекуле;

4) рассчитаны изменения термодинамических функций и оценены значения кинетических параметров исследованных систем в процессе термической деструкции.

Достоверность и научная новизна результатов исследований. Экспериментальные значения температур начала термического разложения метанола, этанола, н-пропанола, н-бутанола в чистом виде и в смесях с водой получены впервые, и поэтому их следует признать новыми. Автором установлено, что метанол, этанол и н-пропанол стабильны в пределах температур до их критических значений, а в н-бутаноле деструкция начинается при температуре до ее критического значения. Впервые же установлена зависимость температур начала термической деструкции смешанных с водой спиртов от их концентрации и числа атомов углерода в

молекуле. Достоверность результатов подтверждается использованием в эксперименте сертифицированных измерительных средств, современных компьютерных программ для обработки данных измерений, и соответствием полученных результатов физическим представлениям о механизме термической деструкции органических соединений.

Краткое описание работы. Содержание диссертации изложено на 173 страницах. Состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы (158 наименований), приложения (2 таблицы), содержит 56 рисунков и 17 таблиц.

Во введении диссертации обсуждается состояние научной проблемы, выбранной для исследований. Сформулирована цель и основные задачи исследований, отмечена научная новизна, практическое значение, приводятся положения и выводы, выносимые на защиту. Приведены данные об объеме и структуре диссертации.

В первой главе приведен подробный анализ литературных данных по исследованию термической стабильности органических соединений – алифатических спиртов. Отмечено, что в основном известные работы посвящены термической деструкции спиртов при сверхкритических температурах и результаты исследований различных авторов плохо согласуются между собой, некоторые даже противоречат друг другу. Действительно, по данным одних исследователей термическое разложение наблюдается при докритических температурах, а другие утверждают об отсутствии процесса деструкции в этой области параметров. Обоснована необходимость экспериментального исследования термического разложения алифатических спиртов при субкритических, окологкритических и сверхкритических температурах.

Во второй главе дано подробное описание экспериментальной установки и методики проведения измерений. Правильно обоснован метод изотермического роста давления в закрытой системе для определения температуры начала термической деструкции молекул спиртов и оценки скорости их термического разложения при различных температурах.

Приведены данные о погрешностях измеряемых и определяемых параметров, характеризующих установку.

В третьей главе приведены результаты измерений, представленные в виде таблиц и диаграмм. Показано, что первые три члена гомологического ряда алифатических спиртов (метанол, этанол, н-пропанол) не разлагаются при докритических их температурах, а н-бутанол начинает разлагаться при температуре ниже критической. Наглядно показано, что температуры начала термического разложения растворенных в воде спиртов зависят от их концентрации и числа атомов углерода (таблица 4, рис.19). Экспериментальные данные о температурах начала термической деструкции чистых и растворенных спиртов обобщены полиномом (8) и представлены $T_{p,x,C}$ – поверхностью (рис.20). Величина скорости термического разложения оценена по изотермическому росту давления ΔP в течение промежутка времени $\Delta \tau$, то есть величиной $(\Delta P / \Delta \tau)_T$. Зависимость этой величины от температуры T , концентрации спирта x (мольные доли) и числа атомов углерода описаны двухпараметрическими полиномиальными уравнениями (9,10,11). Расчетные значения скорости термической деструкции для исследованных спиртов приведены в таблице 6. Автором работы рассчитаны изменения термодинамических свойств спиртов и их водных растворов относительно стандартного состояния ($P=0.1$ МПа и $T=583.15-663.15$) с учетом термического разложения по уравнению Редлиха-Квонга (стр.68). Рассчитанные значения приведены в приложении (таблица 2). В процессе термической деструкции изохорная теплоемкость увеличивается, а изобарная уменьшается. Показано, что характерным для изотермических изменений U , S , H , F и G исследованных систем является их увеличение с ростом температуры и уменьшение во времени.

В четвертой главе оценены значения как кинетических параметров (константа скорости, энергия активации), так и активационных (внутренняя энергия активации, энтальпия активации и энергия Гельмгольца активации) термической деструкции чистых и смешанных с водой спиртов.

В заключении приводятся основные результаты, выносимые на защиту.

Основная часть диссертационной работы состоит из экспериментальных результатов, представленных в виде таблиц и диаграмм.

Полученные автором результаты, несомненно, являются новыми. Они важны в первую очередь в экспериментальных и теоретических исследованиях критических свойств термически нестабильных веществ, и для точных расчетов различных технологических процессов, а также для решения существующих проблем физики жидкостей. В этом состоит **практическая значимость** данной работы.

Несмотря на очевидные достоинства рассматриваемой работы, следует отметить ее некоторые слабые места, в частности:

1. Автором диссертации не проведены качественный и количественный анализы продуктов термического разложения спиртов.
2. Работу усилило бы, если автор определил температуры начала термической деструкции органических соединений, исследованных другими авторами тем же методом изотермического роста давления (например, Э.С. Блейк с соавторами, на которого имеется ссылка в обзоре диссертации).

Имеются также немногочисленные неточности в тексте. Например, во введении на стр. 6 вместо выражения «... максимальное значение температуры...» следует писать «... минимальное значение температуры...».

Эти замечания ни в коей мере не ставят под сомнения результаты, полученные автором.

Основные результаты диссертации в полной мере представлены в научной печати, в изданиях, рекомендованных перечнем ВАК РФ, и неоднократно обсуждались на конференциях различного уровня.

Список использованной литературы является достаточно полным и соответствует теме диссертации.

Тема и содержание диссертации соответствует паспорту заявленной специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертационной работы.

Научные положения и выводы диссертации могут быть использованы в инженерно-технических расчетах при проектировании различных теплоэнергетических и химико-технологических систем и научно-исследовательских учреждениях, занимающихся решением существующих проблем физики термонестабильных жидкостей.

Оценивая работу в целом, считаю, что диссертационная работа Джаппарова Т. А.Г. «Исследование термической стабильности алифатических спиртов в их водных растворах» удовлетворяет всем критериям п.9 Положения о присуждения ученых степеней (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, а ее автор Джаппаров Тамерлан Абсалам-Гаджиевич заслуживает присуждения степени кандидата технических наук по специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Зав. лаб. «Термодинамика жидкостей
критических явлений» ФГБУН «Институт
физики Дагестанского НЦ РАН им. Х.И.
Амирханова»
к.ф.-м.н., с.н.с.

Тел.: 8-928-054-71-59

Email: suleimanr1@rambler.ru



Расулов С. М.

06.05.2014 г.



06.05.14 г.