

О Т З Ы В

на диссертацию Джаппарова Т. А.-Г. “Исследование термической стабильности алифатических спиртов в водных растворах”, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.14-Теплофизика и теоретическая теплотехника

Работа Джаппарова Т.А.-Г. направлена на исследование водных растворов алифатических спиртов (метанола, этанола, 1-пропанола и 1-бутанола). Эти смеси являются теплоносителями в теплоэнергетических установках, экологически чистыми растворителями в экстракционных технологиях. Преимуществом смесевых растворов на основе спиртов состоит в том, что они обладают постоянством химического состава и эксплуатационных свойств в широком интервале температур и можно изменять их критические параметры подбором компонентов и их количественного состава. В тоже время по смесям водных растворов спиртов в настоящее время имеется небольшое количество публикаций, в которых приводятся данные по термической стабильности, в том числе противоречивые. Поэтому **актуальность и практическая значимость** прецизионного исследования термической стабильности водных растворов алифатических спиртов не вызывает сомнений.

Автором проведен тщательный литературный обзор (более 70 ссылок) по термическому разложению алифатических спиртов (метанола, этанола, 1-пропанола и 1-бутанола) и их смесей с водой. Показано, что смеси с водой, представляющие наибольшее практическое значение, исследовались всего в нескольких работах, причем результаты изучения термического распада у разных авторов являются противоречивыми. Литературный обзор показал **необходимость** прецизионного исследования термического разложения спиртов и их водных смесей.

В главе 2 приведено достаточно подробное описание экспериментальной установки – пьезометра постоянного объема. Для определения T_n – начала термического разложения алифатических спиртов и их водных растворов – автором был выбран метод изотермического роста давления в закрытой системе. Давление реального газа зависит как от количества молекул в газовой фазе, так и от коэффициента, учитывающего взаимодействие между молекулами газа. В случае разложения спиртов увеличивается число частиц и соответственно растет давление в замкнутой системе. Для удобства измерения выполняли по околокритическим изохорам. В области начала разложения шаг изменения температуры снижали с 5К до 0.1К. Для чистых спиртов автором получено хорошее согласие с предыдущими исследованиями по околокритическим изохорам. В конце главы 2 приведены измеряемые в экспериментах параметры и величины их относительных

погрешностей. **Достоверность** результатов исследования термораспада водных растворов спиртов не вызывает сомнений.

В главе 3 выполнен анализ экспериментальных данных. Для всех спиртов концентрация растворов в мольных долях была от 0.2 до 1.0. Величина температуры начала разложения спирта уменьшается при увеличении концентрации и описывается квадратичным уравнением, причем коэффициенты a и b для изученных спиртов одинаковы, а постоянная величина растет с увеличением количества атомов углерода в ряду. Построены пространственные зависимости T_n , x и C . Разложение спиртов начинается в области критических температур.

Определены скорости термического разложения спиртов в зависимости от температуры, состава, плотности и количества атомов углерода. Построены пространственные диаграммы и рассчитаны полиномиальные коэффициенты. Выявлены закономерности изменения скоростей разложения чистых и растворенных спиртов.

Определено влияние термического разложения спиртов на термодинамические свойства растворов с помощью уравнения Редлиха-Квонга и рассчитаны коэффициенты этого уравнения. Рассчитаны: изотермический коэффициент сжимаемости, коэффициент объемного расширения и термический коэффициент давления. Определены изотермические изменения основных термодинамических функций растворов вода-спирт относительно стандартного состояния. Определены зависимости изменений основных термодинамических функций от температуры, состава и времени. Получено, что характер зависимостей изменений всех термодинамических функций одинаков для всех растворов – их величины растут с ростом температуры и уменьшаются от времени.

В главе 4 описаны кинетические закономерности разложения спиртов и их растворов выше критических температур. Экспериментальные данные по изменению давления представлены с описанием уравнений первого порядка. В соответствии с уравнением Аррениуса определены предэкспоненциальные коэффициенты и энергии активации. Энергии активации, полученные в этой работе, существенно ниже, чем величины, определенные другими авторами. Предполагается, что это происходит из-за того, что в данном исследовании использованы самые низкие температуры термораспада.

В соответствии с теорией активированного комплекса рассчитаны изменения энтропии и внутренней энергии активации и энергии Гельмгольца активации разложения спиртов и их водных растворов. На основе полученных значений изменений величин термодинамических функций можно определить возможные продукты термического разложения метанола и этанола для чистых спиртов и их растворов в воде при $x=0.5$. Выполненные расчеты подтверждают, что с изменением температуры состав наиболее вероятных реакций изменяется, что подтверждает версию автора о причине

несовпадения энергий активации термического разложения в этой работе с другими исследованиями.

Замечания

1. В главе 2 указано, что имеется прецизионная установка Базаева А.Р., но автором не поясняется, чем она отличается от установки, на которой работал автор, хотя имеются публикации с участием автора по исследованию пьезометра.
2. Относительные погрешности измеряемых величин составляли от 0.003% до 0.15%. Однако, для полиномиальных коэффициентов, рассчитываемых из зависимости скорости термического разложения от температуры и состава, автор приводит от 15 до 18 значащих цифр (таблицы 7-9 и 11).
3. На рис. 47 сопоставлены изотермы роста давления при разложении чистого и растворенного в воде метанола в зависимости от времени. Для всех температур давление чистого спирта в течение первых 60 минут выше, чем для растворенного в воде метанола. Автор не объясняет, почему это происходит.

Приведенные замечания не снижают научной и практической значимости работы Джаппарова Т.А.-Г.

Автором выполнено завершённое исследование, проведенное на современном научном и техническом уровне по практически важному классу смешанных растворов. Работа вносит существенный вклад в термодинамику и теплофизику смешанных растворителей, дополнит и уточнит банк данных по кинетике термического разложения и теплотехнике водных растворов алифатических спиртов.

Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации Джаппарова Т.А.-Г.

По научной новизне, актуальности полученных результатов, уровню их обсуждения и практической значимости диссертационная работа Джаппарова Т.А.-Г. полностью соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 28 сентября 2013 г. В диссертации решена актуальная задача, имеющая существенное значение для получения новых материалов с заданным комплексом эксплуатационных свойств.

Автор диссертационной работы Джаппаров Тамерлан Абсалам-Гаджиевич несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Главный научный сотрудник
ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН
доктор химических наук



Мирошниченко Е.А.



Собственноручную подпись
сотрудника Мирошниченко Е.А.
удостоверяю
Секретарь 