

Отзыв

на диссертацию А.Ю. Соболева «Исследование фазовых превращений в кристаллогидратах солей натрия и их смесях для применения в установках теплоаккумуляции», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.04 «Промышленная теплоэнергетика»

Интенсивное развитие технологий использования возобновляемых источников энергии (ВИЭ) в последние десятилетия доказало их насущную необходимость наряду с традиционными энергетическими источниками во многих практических приложениях и странах мира как по экологическим, так и по экономическим соображениям. Особенно это относится к проблеме компенсации неравномерных во времени выработки и потребления энергии вследствие временной изменчивости возобновляемых энергетических потоков и графиков потребления энергии потребителями. Поэтому поиск и изучение теплоаккумулирующих свойств кристаллогидратов солей натрия и их смесей, безусловно, является необходимым и актуальным для создания новых тепло-сберегающих материалов, и устройств на их основе.

В диссертации А.Ю. Соболева решена часть из указанных проблем, заключающаяся в статистическом изучении кристаллизации растворов и кристаллогидратов солей натрия, оценке их некоторых теплофизических свойств, и долговременной стабильности как новых теплоаккумулирующих материалов (ТАМ). Диссертация Ю.А. Соболева является вполне добротным научным исследованием, хорошо структурирована, обобщает 19 научных публикаций автора, содержит 90 рисунков, 14 таблиц, и 61 формулу. Автореферат и диссертация включают все необходимые пункты для их оценки: актуальность, цель, постановку задач, методы исследования, новизну, защищаемые положения, практическое применение, достоверность, личный вклад соискателя, апробацию и публикации.

Уже **во введении и в обзорной** главе автор правильно обосновывает выбор объекта и предмета исследования, и необходимость применения смесей солей кристаллогидратов в качестве ТАМ. Известно, что большой теплотой плавления обладает обычная вода, однако ТАМ на ее основе будет работать только в ограниченной области пониженных температур, и является не вполне подходящим ТАМ, вследствие склонности воды к заметному переохлаждению до начала кристаллизации. Выбор ряда солей натрия, и их смесей расширяет интервал рабочих температур ТАМ, и в тоже время высокое содержание в этих солях химически связанной воды обеспечивает их высокую теплоаккумулирующую способность.

Здесь рассмотрены известные теплофизические характеристики кристаллогидратов солей натрия, структура солей, диаграммы состояния, плавление и кристаллизация кристаллогидратов, физико-химические свойства исследуемых веществ, включая кристаллогидраты карбоната натрия, тиосульфата натрия, сульфата натрия, ацетата натрия, кристаллизационной воды. Отдельно выделены структурные, физические, и кристаллизационные свойства воды, имеющей аномалию при температуре 3.98 °С (В.Д. Александров, А.А. Баранников. Термические эффекты при кристаллизации капель воды в естественных условиях. Журнал физ. Химии, 2000. № 4. С.595). В конце раздела на основании детального критического обзора указаны основные области применения и достоинства кристаллогидратов солей натрия в качестве ТАМ, а также недостатки при работе с кристаллогидратами, на основании чего сформулирована основная цель диссертационной работы и задачи для ее реализации.

Во **втором разделе** описаны используемые материалы, методы их подготовки, аппарата, и методики проведения экспериментов, Впечатляет статистика проведенных экспериментов: число образцов каждого состава лежало в пределах от 5 до 20, как от одной, так и из разных поставок того или иного вещества; количество термоциклов составляло от 20 (при установлении температуры фазового перехода) до 100 (при

установлении зависимости величины теплового эффекта от числа термоциклов). Список используемых и детально описанных термических методов состоит из 7-и наименований, включая рентгенографический. Результаты статистических измерений подвергались стандартной математической обработке.

В **третьем разделе** приведены результаты экспериментальных термических исследований плавления 4-х кристаллогидратов солей натрия, включая далее особенности кристаллизации их из собственной кристаллогидратной воды, связанные с наличием нескольких кристаллогидратов у данных солей, в том числе в метастабильном состоянии.

Вначале, методами ДСК и ТГА изучено плавление и дегидратация солей, в том числе ступенчатое. Затем методом ЦТА получены зависимости «плавления- кристаллизации» по постепенном повышении предварительного перегрева расплава. Выявлено, что при малых перегревах наблюдается квази- равновесная кристаллизации при малом переохлаждении собственного раствора (поскольку при плавлении происходит постепенная диссоциация кристаллогидрата на соль и воду). Однако при достижении некоторого перегрева раствора его последующая кристаллизация протекает по механизму неравновесно- взрывной кристаллизации). Варьируя режимы охлаждения при кристаллизации расплава-раствора $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, наблюдали кристаллизацию как $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, так и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Проведены численные оценки параметров кристаллизации для кристаллогидратов соды.

При нагревании кристаллогидрата ацетата натрия наблюдали двухступенчатое «плавление-растворение». В итоге при варьировании условий «плавления- кристаллизации» здесь также установлена возможность равновесной, и неравновесно- взрывной кристаллизации. ацетатата натрия. Однако в данном случае наблюдаются очень высокие переохлаждения, так при высоких перегревах растворов кристаллизации не происходила при «-15 °C» даже в течение двух месяцев.

Наиболее сложна картина плавления и кристаллизации наблюдается для пяти- водного тиосульфата натрия, обусловленная дополнительно наличием полиморфных модификаций соли и ее кристаллогидратов. Здесь уже при малых перегревах достигаются высокие переохлаждения ($\Delta T \sim 56$ °C) и неравновесно- взрывной тип кристаллизации. Уже после второго цикла «плавление кристаллизация» наблюдается резкое понижение температуры плавления образцов, обусловленное образованием метастабильного кристаллогидрата – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ТСН-4).

Возможность двух стадийной кристаллизации с образованием двух кристаллогидратов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (мет.) при средних переохлаждениях выявлена при ЦТА сульфата натрия. Полученные результаты представлены в обобщенной сводной таблице.

Существенной особенностью из полученных результатов является обнаружение методом ЦТА явлений термического гистерезиса, в том числе при измерении удельной электрической проводимости в области фазовых превращений.

В **4-м разделе** описаны результаты исследований кристаллизации чистой воды, и растворов кристаллогидратов солей в широкой области составов «соль-вода». Здесь также четко выявлен скачок (спад) переохлаждений воды при понижении температуры перегрева ниже +3.98 °C. Этот замечательный факт не был выявлен в ряде предыдущих работ (K. Nitsch, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, V. 95 (2009) 1, 11 –14), и является свидетельством определенных структурных перестроек в жидкой воде, соответствующих наиболее плотному состоянию воды. Кроме того методом ДТА при этой температуре выявлен слабый фазовый переход первого рода в жидкой фазе. В итоге показано, что при перегревах ниже 3.9 вода кристаллизуется при очень малом переохлаждении (квази -равновесная кристаллизация), а при перегреве выше 4.5 °C наблюдается четкое переохлаждение $\Delta T > 6$ °C (неравновесно- взрывная кристаллизация). Соответственно метод ЦТА выявляет в этом случае термический гистерезис при плавлении-кристаллизации воды. Далее была построена схема изменения энтальпий при

формировании термического гистерезиса I рода, и даны количественные оценки изменения энергии Гиббса в этих процессах.

Интересные результаты получены и при построении верхних и нижних температур «плавления-кристаллизации» до-эвтектических и за-эвтектических составов. растворов. К сожалению, достигаемые глубокие переохлаждения эвтектических растворов не смогли быть измерены. Тем не менее, здесь четко выявлено, что достигаемые переохлаждения за-эвтектических растворов уменьшаются по мере приближения их состава к эвтектическому (системы « $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{CO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ », « $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ », « $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ » При этом здесь также выявлена четкая специфика процессов кристаллизации кристаллогидратов, как и описанные явления в разделе 3. В частности на диаграмме системы « $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ » построены линии «кристаллизации-растворения» кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, и эвтектическая линия системы « $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ ». Отмечены значительные гистерезисные эффекты в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, и построена на ней линия растворения $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Далее была построена схема изменения энтальпий при формировании термического гистерезиса I рода, и даны количественные оценки изменения энергии Гиббса в этих процессах. В завершение раздела проведен анализ термограмм нагревания и охлаждения, характеризующих плавление и кристаллизацию рассмотренных вещества, методами численного моделирования. Выявлена удовлетворительная адекватность экспериментальных и расчётных кривых.

В 5-м разделе описаны результаты экспериментальных исследований кинетики кристаллизации в системах кристаллогидратов, и построения равновесных и неравновесных эвтектических диаграмм состояния в системах бинарных кристаллогидратов « $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ », « $\text{Na}_2\text{CO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ », « $\text{Na}_2\text{CO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}-\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ » на основе кривых ДТА, характеризующих плавление и кристаллизацию. Установлены составы эвтектик, а также изучено влияние степени перегрева « ΔT^+ » раствора выше температуры ликвидуса T_L на величину предкристаллизационного переохлаждения « $\Delta T^- = T_L - T_{\min}$ » жидкой фазы. Показано, что достигаемые переохлаждения растворов уменьшаются по мере приближения их состава к эвтектическому. а также наблюдается уменьшение гистерезисных эффектов плавления - кристаллизации в точке эвтектики. Это позволяет рекомендовать указанные системы эвтектического состава в качестве ТАМ для тех или иных целей, учитывая температуру плавления эвтектик 24, -1, -11 °С. При этом здесь также выявлена определенная специфика процессов кристаллизации кристаллогидратов в растворах этих трех систем, как и в процессах «плавления-кристаллизации» расплавов-растворов индивидуальных кристаллогидратов (разделы 3- 4).

Результаты работы сведены к 4-м развернутым и обоснованным выводам. В итоге, установлены закономерности равновесной и неравновесной кристаллизации ТАМ, на примере часто используемых рабочих тел тепловых аккумуляторов: кристаллогидратов карбоната, тиосульфата, ацетата, сульфата натрия и их смесей из водных растворов. Методология и результаты исследований полезны для дальнейшего совершенствования промышленных теплоэнергетических систем и разработки более совершенного теплотехнического оборудования.

Замечания.

Работа не лишена отдельных недочетов.

1. В аналитическом обзоре и далее указана только сингония, но не отмечена группа точечной симметрии кристаллов (Таблица 1.2). Однако, именно знание точечной симметрии дает сведения о полном наборе специфических физических свойств конкретного кристалла.
2. В п.1.2 и далее по тексту диссертации не даны понятия гомогенной и гетерогенной нуклеации, которые весьма существенны при обсуждении механизма кристаллизации.

В частности, достигаемые переохлаждения растворов могут быть заметно уменьшены при выборе подходящей подложки (стенок контейнера).

3. Вместо имеющейся ссылки [29] более уместно было сослаться на работу: Б.И. Кидяров Кинетика нуклеации в водных растворах 1-2 электролитов. Труды VI Международной научной школы-конференции «Фундаментальное и прикладное материаловедение». 16-18 сентября 2009 г. / Под ред. проф. Маркина В.Б. Барнаул, типография АлтГТУ, 2009, С.18-23.
4. Имеется заметное число опечаток, и отдельные стилистические неточности. В написании цели работы фраза «..в виде разработки усовершенствованных методик их экспериментального и теоретического анализа» стилистически не удачна.

Указанные замечания являются в основном редакционными. и рекомендательными для последующей работы. Что касается сути диссертационной работы, то совокупность ее основных защищаемых положений, практической значимости и выводов не вызывает сомнения. Диссертация А.Ю. Соболева является вполне завершенной научно-исследовательской работой. Соблюдено ее соответствие критериям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней»: соответствие целей и задач исследования; автореферат соответствует содержанию диссертации и содержанию опубликованных работ, а также видно четкое соответствие темы диссертации и научной специальности. В частности работа является частью межгосударственного конкурсного исследовательского проекта «Разработка и химическая/физическая модификация теплоаккумулирующих материалов на основе физико-химического моделирования фазовых диаграмм двух- и трехкомпонентных смесей», а ее практическая значимость подтверждается наличием Патента № 80219U Украина, С09К 5/06 (2006.01). Способ нахождения теплоаккумулирующего материала в виде смеси кристаллогидратов на основе диаграммы состояния.

Основные научные положения диссертации полностью отражены в ведущих рецензируемых научных журналах, удовлетворяющих требованиям МОН ДНР.

На основании вышеизложенного считаю, что по актуальности, новизне, несомненной достоверности и практической значимости результатов работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Соболев Александр Юрьевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.04 «Промышленная теплоэнергетика».

С.н.с. Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН,

Д.ф.-м.н.

Кидяров Борис Иванович

Подпись Б.И. Кидярова заверяю:

Ученый секретарь ИФП СО РАН.

к.ф.-м.н.

С.А. Аржанникова

24 октября 2018 г.

630090 Новосибирск, 90. Пр. Ак Лаврентьева, 13.

