

ОТЗЫВ

официального оппонента к.т.н. Гнитиева П.А. на диссертацию Соболева А.Ю. «Теплофизические особенности фазовых переходов в кристаллогидратах солей натрия и их смесях», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.04 – Промышленная теплоэнергетика

1. Актуальность темы

Интенсивное развитие технологий использования возобновляемых источников энергии (ВИЭ) в последние десятилетия доказало их конкурентоспособность по отношению к традиционным энергетическим технологиям во многих практических приложениях как в экологическом, так и по экономическим соображениям. Благоприятные условия для эффективного использования ВИЭ имеются во многих районах Донецкой народной республики, прежде всего, удаленных от систем центрального энергоснабжения. Это относится к теплоаккумулирующим установкам, использующим теплоту фазового превращения типа плавления и кристаллизации. Для работы таких тепловых аккумуляторов (ТА) необходима разработка новых теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) и способов эффективного использования теплоты фазового превращения.

Принимая во внимание, изложенное выше, диссертационную работу Соболева А.Ю. «Исследование фазовых превращений в кристаллогидратах солей натрия и их смесях для применения в установках теплоаккумуляции» является актуальной и найдет применение в промышленности.

2. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Диссертация изложена на 148 страницах машинописного текста, включающая 90 рисунков, 61 формулу и 14 таблиц.

В автореферате в краткой форме изложены основные результаты работы. Приведены 13 рисунков, 7 формул и одна таблица, соответствующие таковым в диссертации.

Во введении соискатель обосновывает актуальность темы диссертации; определяет цель и задачи работы, выбор предмета и объекта исследования; характеризует теоретическую и практическую важность исследований.

В первом разделе дана информация по литературному и патентному поиску по предмету и объектам исследования. Приведены теплофизические характеристики воды (как неразрывной составляющей кристаллогидратов), кристаллогидратов карбоната натрия десятиводного (КН-10), сульфата натрия десятиводного (СН-10), тиосульфата натрия пятиводного (ТСН-5) и ацетата натрия трехводного (АН-3), а также их структура и свойства.

Подчеркнута распространенность применения этих кристаллогидратов и их смесей для разработки соответствующих ТАМ. Вместе с тем, отмечается, что такие теплотехнические параметры, как удельные теплоемкости, температуры плавления, теплоты плавления, устойчивость к периодическим процессам накопления и отдачи тепловой энергии, диаграммы состояния в системах вода – кристаллогидрат и др. в литературе достаточно противоречивы. Подбор составов для ТАМ на основе кристаллогидратов зачастую носит случайный и выборочный характер. Подчеркивается, что для выяснения условий наиболее эффективного функционирования необходимо проведение систематических экспериментальных исследований методами термического анализа, привлечения к этой проблеме фундаментальных основ физических процессов – термодинамики и кинетики фазовых превращений, подбора соответствующих составов на основе построения и расшифровке диаграмм состояния. В данном разделе на основании литературного обзора обосновывается выбор объекта и предмета исследования, определяются цели и задачи работы. Среди задач особо подчеркивается необходимость изучения составов ТАМ, имеющих значительные энтальпии плавления, работающих в нужном интервале температур.

Во втором разделе перечислены материалы для исследования, методы приготовления образцов, способы изучения фазовых превращений, структуры и свойств кристаллогидратов. Подобно описаны два главных способа, использовавшихся в работе – циклический термический анализ (ЦТА) в координатах температура – время и дифференциальный термический анализ (ДТА).

Приведены схемы и фотографии установки для термографирования методами ЦТА и ДТА, а также методика исследований теплофизических характеристик. Дополнительно привлекались методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического анализа (ТГА). Для изучения структуры и свойств автор использовал методы рентгенофазового анализа, оптической микроскопии, а также метод измерения электропроводности.

В третьем разделе методами ЦТА и ДТА автором установлено снижение переохлаждений при кристаллизации в индивидуальных кристаллогидратах КН-10, СН-10, ТСН-5, АН-3 практически до нуля. Это есть одно из требований, предъявляемых к ТАМ. Снижение переохлаждения связано с термической предысторией жидкой фазы. Установлены критические температуры ее прогрева, после которых при охлаждении меняется вид кристаллизации от неравновесно-взрывной с значительным переохлаждением к равновесной с отсутствием переохлаждения. Этот эффект наглядно демонстрируют термограммы на рисунках 3.6 и 3.11 для КН-10, рис. 3.14 и 3.15 для АН-3. Изменение вида кристаллизации приводит не только к изменению переохлаждений, но и к изменению структуры

кристаллогидратов. Об этом свидетельствуют рентгенограммы и оптические снимки структуры (рис. 3.12 и 3.13 для СН-10), (рис. 3.28 а и 3.26 для СН-10), (3.28 б и 3.27 для ТСН-5).

Можно отметить еще одно явление, установленное автором при термоциклировании ТСН-5. Это явление значительного уменьшения температуры плавления от 48 до 31°C в зависимости от порядка циклов нагревания и охлаждения. Это обстоятельство (в разделе 4) привело к пересмотру известной диаграммы вода – ТСН-5.

Четвертый раздел посвящен кристаллизации кристаллогидратов из водных растворов и построению диаграмм состояния вода-кристаллогидрат.

Поскольку вода входит как в состав кристаллогидратов (кристаллизационная вода), так и в состав растворов, автор сначала вполне резонно исследовал термические эффекты при плавлении льда и кристаллизацию воды. Как и в случае с кристаллогидратами, в зависимости от перегрева воды, меняется характер кристаллизации от НРВК с переохлаждением к РК без переохлаждения (рис. 4.4). Таким образом, не перегретая вода может в ряде случаев также выступать в роли ТАМ, т.к. она обладает значительной энтальпией плавления (333 кДж/кг).

На следующем этапе автор изучал переохлаждения в системах вода – КН-10, вода – ТСН-5, вода – АН-3, вода – СН-10. Ориентиром служили известные диаграммы указанных систем (Киргинцев А.Н. и др. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. – Л.: Химия, 1972).

В результате была построена неравновесная диаграмма (рис. 4.9 для системы вода – КН-10). Пересмотрена равновесная и неравновесная диаграмма вода – ТСН-5 в связи с эффектом, описанным для ТСН-5 в разделе 3 (рис. 4.11), неравновесная диаграмма вода – СН-10 и вода СН-7 (рис. 4.14).

Пятый раздел посвящен построению и анализу как равновесных, так и неравновесных диаграмм состояния в системах КН-10 – АН-3, КН-10 – ТСН-5, СН-10 – АН-3. Следует отметить, что в литературе отсутствуют подобные диаграммы, поэтому исследования соискателя в этой области являются уникальными. Соответствующие диаграммы приведены на следующих рисунках: для системы АН-3 – СН-10 (рис. 5.2), для КН-10 – АН-3 (рис. 5.9), для КН-10 – ТСН-5 (рис. 5.15).

На основании анализа этих диаграмм установлена тенденция к снижению переохлаждений при приближении состава к эвтектическому, расчета тепловых эффектов эвтектических смесей и их устойчивости к многократному термоциклированию, автор рекомендует их к использованию в качестве ТАМ.

3. Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность положений и выводов подтверждается корректным использованием методик физического эксперимента, кластерно-коагуляционной теории кристаллизации, достаточной согласованностью экспериментальных результатов с имеющимися литературными данными и результатами математического моделирования.

Научная новизна диссертации не вызывает сомнений и определяется следующими положениями:

- впервые описан и систематизирован широкий спектр термодинамических и кинетических характеристик процессов фазовых превращений кристаллогидратов из водных растворов для выяснения механизмов, определяющих структуру и свойства ТАМ;

- впервые установлены оптимальные температурные режимы эксплуатации ТАМ на основе самостоятельных кристаллогидратов, их водных растворов, а также смесей кристаллогидратов, при которых переохлаждения рабочих тел минимальны, а кристаллизация (разрядка теплоаккумулятора) проходит квазиравновесно;

- впервые установлены две разновидности термического гистерезиса для кристаллогидратов ТСН-5, растворов и смесей, содержащих ТСН-5, заключающиеся в том, что при постоянной скорости нагревания и охлаждения обнаружено резкое понижение температуры плавления от 48 °С в первом цикле до 31 °С во втором и последующих циклах нагревания и охлаждения, что послужило основанием для пересмотра соответствующих диаграмм состояния и построению метастабильных диаграмм;

- впервые построены и проанализированы неравновесные диаграммы в заэвтектических областях водных растворов кристаллогидратов КН-10, АН-3, СН-10, ТСН-5, на основании которых предложены оптимальные составы ТАМ и условия препятствования переохлаждениям;

- впервые построены равновесные и неравновесные диаграммы состояния в бинарных смесях кристаллогидратов КН-10–ТСН-5, КН-10–АН-3, АН-3–СН-10; установлено, что все они имеют эвтектический вид; установлена общая для всех смесей кристаллогидратов закономерность уменьшения переохлаждений по мере приближения к эвтектическим составам, что позволяет использовать данные смеси в усовершенствованных теплоэнергетических установках в качестве ТАМ.

Практическая значимость результатов диссертационного исследования заключается в том, что полученные экспериментальные данные существенно пополняют банк данных физических и теплотехнических параметров кристаллогидратов, которые могут быть использованы для управления структурой и свойствами смесей кристаллогидратов, как рабочих тел в установках теплоаккумуляции. Разработанные диаграммы состояния могут

быть использованы в виде справочной литературы. Установлены, описаны и систематизированы данные о свойствах эвтектических смесей водных растворов кристаллогидратов, которые являются основой для рекомендации по практическому использованию кристаллогидратов в качестве тепло- и холодоаккумулирующих материалов. Результаты работы внедрены в учебные курсы образовательных программ подготовки специалистов ГОУВПО «ДонНАСА».

Содержание автореферата в краткой форме соответствует содержанию диссертации, а публикации отражают основные результаты, изложенные в ней.

4. Основные замечания по работе

1. Практически все описанные в работе эксперименты проводились на малых образцах (в среднем массой 0,5 г). В работе не указана масштабируемость тепловых свойств исследуемых материалов при переходе к промышленным объемам.

2. Приведенные в работе эксперименты ограничиваются ста термодиаграммами (рис. 5.18), после которых тепловые свойства предлагаемых для ТАМ смесей снижаются незначительно. Не до конца понятно, какой в таком случае, предполагается срок их непрерывной эксплуатации. Каковы условия утилизации рабочих тел тепловых аккумуляторов после завершения эксплуатации?

3. Не дано пояснение, какой материал предполагается использовать для изготовления контейнеров, учитывая значительные коэффициенты термического расширения рабочих тел.

4. Неравновесные диаграммы вода-кристаллогидрат построены только для заэвтектических составов. В тексте диссертации нет информации о том, проводили ли исследования составов в доэвтектических растворах. Если нет, то почему?

5. В главе III указано на нестабильность температуры плавления пятиводного тиосульфата натрия и этот фактор учитывали при построении диаграммы вода – ТСН-5. В тексте диссертации нет результатов анализа влияния многократного термоциклирования на стабильность составов ТАМ с участием ТСН-5.

6. На некоторых графиках отсутствуют экспериментальные точки, в частности рис. 4.11, 4.14 (линии солидуса).

5. Заключение о соответствии работы установленным критериям

Несмотря на эти замечания, следует отметить, что соискателем получены новые результаты имеющие важное значение для технологий разработки теплоаккумулирующих веществ. По теме диссертации опубликовано 19 научных работ, в том числе в изданиях, рекомендованных ВАК ДНР, в изданиях, включенных в наукометрические базы, а также

патент. Учитывая выше изложенное, считаю, что диссертационная работа Соболева Александра Юрьевича «Исследование фазовых превращений в кристаллогидратах солей натрия и их смесях для применения в установках теплоаккумуляции», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук, соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а Соболев Александр Юрьевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.04 «Промышленная теплоэнергетика».

Согласен на автоматизированную обработку моих персональных данных.

Официальный оппонент
доцент кафедры технической теплофизики
ГОУВПО «Донецкий национальный
технический университет», к.т.н.,
283001, г. Донецк, ул. Артема, 58,
+38 (062) 301-07-69
donntu.info@mail.ru
<http://donntu.org/>



Гнитиёв Павел Александрович

ПОДПИСЬ УДОСТОВЕРЯЮ
Начальник ОК



А.М. Соболев