

ОТЗЫВ

официального оппонента д.т.н., профессора Недопекина Ф.В. 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

В современной теплоэнергетике актуальна задача исследования процессов нагрева материалов, плавления и кристаллизации с учетом химических и фазовых превращений. В работе Соболева А.Ю. исследованы вещества, являющиеся рабочими телами для тепловых аккумуляторов на основе фазового перехода. Исследование процессов кристаллизации в теплоаккумулирующих материалах (ТАМ) в зависимости от степени перегрева и переохлаждения жидкой фазы, скорости теплоотвода, внешних воздействий и выяснение отдельных важных моментов этого сложного процесса применительно к различным ТАМ является в настоящее время важной научно-технической задачей, поскольку условия фазовых превращений определяют их тепловые характеристики и различные физико-технические свойства. Нельзя прогнозировать новые процессы и материалы, для которых не существует надежного и полного банка информации. В этом отношении, тема диссертации Соболева А.Ю., посвященная исследованию фазовых превращений в кристаллогидратах солей натрия и их смесях для применения в установках теплоаккумуляции представляется актуальной как в научном, так и в прикладном отношении.

2. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Диссертация Соболева А.Ю. изложена на 148 страницах. Она включает 90 рисунков, 61 формулу и 14 таблиц.

Во введении автор обосновывает актуальность темы; определяет цель и задачи работы; выбор предмета и объекта исследования; обосновывает теоретическую и практическую значимость результатов.

В первом разделе автор приводит анализ имеющихся в литературе сведений о предмете исследований. Даны структурные теплофизические характеристики кристаллогидратов солей натрия и их применение в теплотехнике и теплоэнергетике. Перечислены основные требования, предъявляемые к ТАМ при их эксплуатации в тепловых аккумуляторах фазового перехода. Рассмотрены теоретические основы процессов плавления и кристаллизации. Показано, что выбор составов ТАМ, состоящих из смесей кристаллогидратов носит, в основном, выборочный и случайный характер. Особо подчеркнута необходимость прогнозирования составов ТАМ, основанная на научном

подходе к этой проблеме. Для этого следует привлекать элементы термодинамики и кинетики фазовых превращений, принципы построения диаграмм состояния кристаллогидратов (ввиду их отсутствия в литературе), экспериментальные, в особенности, термографические методы исследования.

В разделе II автором даны методы и материалы для экспериментальных работ. Подчеркнуто, что использовались гостированные методы: термического анализа в координатах температура – время, дифференциального термического анализа, термогравиметрического анализа, оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа. Подробно изложен основной метод теплофизических характеристик ТАМ – циклический термический анализ и совмещенный метод ЦТА+ДТА. Приведена схема установки и теплофизические параметры определяемые этими способами, эталонные термограммы характеризующие хорошую воспроизводимость экзо- и эндоэффектов при циклическом нагревании и охлаждении, методика учета погрешностей при расчетах средних переохлаждений.

Третий раздел посвящен экспериментальным исследованиям плавления и кристаллизации трехводного ацетата натрия (АН-3), десятиводного карбоната натрия (КН-10), десятиводного сульфата натрия (СН-10), пятиводного тиосульфата натрия (ТСН-5). Методом ТГА показан «рабочий» интервал температур при использовании индивидуальных кристаллогидратов в качестве ТАМ. Методами ЦТА и ДТА для всех кристаллогидратов установлены эффекты влияния перегрева жидкой фазы на степени переохлаждения при их кристаллизации из собственной кристаллизационной воды. В зависимости от величины перегрева автором установлены два вида кристаллизации: квазиравновесная (КРК) с практическим отсутствием переохлаждения и неравновесная (НРВК) с соответствующим для каждого вещества переохлаждением. Об этом свидетельствует информация, приведенная, например, на рис. 3.6 для КН-10, рис. 3.14 для АН-3, рис. 3.25 (обобщенный график), табл. 3.1 (кинетические параметры фазовых переходов), табл. 3.4 (структурные превращения в кристаллогидратах). Подчеркнута важность величины переохлаждений для изучения термодинамических и кинетических характеристик кристаллизации. На основании оптических и рентгеноструктурных исследований автор убедительно показывает, что в зависимости от вида кристаллизации существенно меняется и структура кристаллогидратов. С практической точки зрения переохлаждения при кристаллизации являются нежелательным фактором для ТАМ. На основании проведенных исследований, описанных в данном разделе, для уменьшения переохлаждений при кристаллизации, предлагается один вариант слабых перегревов жидкой фазы для осуществления кристаллизации типа КРК. Забегая вперед к главам 4 и 5, можно отметить, что автор предлагает использовать также смеси

определенного состава (чаще всего эвтектические) либо водных растворов кристаллогидратов, либо смесей кристаллогидратов, резко понижающих переохлаждение при затвердевании.

Поскольку эксплуатация ТАМ в динамическом долгосрочном режиме предполагает стабильность температуры плавления, следует отметить обнаруженное автором явление понижение температуры плавления кристаллогидрата ТСН-5 в зависимости от номера термоцикла. Так, если в первом цикле она составляла 48°C , то во втором и всех последующих она становилась равной 31°C . При переохлаждении же в любом цикле кристаллизация неизменно происходила при 31°C . Наличие подобного гистерезисного явления автор объясняет возможными процессами гидратации и дегидратации. Данное обстоятельство важно учитывать не только для конкретного ТАМ, в данном случае ТСН-5, но и при построении соответствующих диаграмм состояния многокомпонентных систем с участием ТСН-5.

В четвертом разделе описаны результаты исследований фазовых переходных явлений в водных растворах кристаллогидратов. Экспериментально методами термического анализа построены равновесные и неравновесные диаграммы состояния вода – КН-10, вода – СН-10, вода – ТСН-5. При этом равновесные диаграммы совпадают с литературными данными, что может свидетельствовать о надежности получаемых результатов. С учетом отличий температур фазовых превращений, описанных в разделе 3, и соответствующих смещений температур ликвидуса построены также метастабильные диаграммы вода – ТСН-4 и вода – СН-7.

Во всех системах вода – кристаллогидрат установлена общая закономерность уменьшения переохлаждения при приближении состава к эвтектическому независимо от величины перегрева соответствующего раствора относительно температуры ликвидус.

Раздел V посвящен описанию результатов экспериментальных исследований фазовых переходов в системах бинарных кристаллогидратов КН-10 – АН-3, КН-10 – ТСН-5, СН-10 – АН-3. Здесь следует согласиться с автором, утверждающим об отсутствии в литературе диаграмм состояния кристаллогидратов не только неравновесных, но даже равновесных. Равновесные диаграммы строились по информации, полученной на линиях нагревания соответствующих смесей. Все изученные диаграммы оказались эвтектическими. Как сами равновесные диаграммы, так и особые точки на них можно предложить в виде справочных данных. Особыми точками, кроме температур плавления и кристаллизации являются эвтектические составы и эвтектические температуры, показанные в табл. 5.1 и рис. 5.9 для системы КН-10 – АН-3; рис. 5.2 для системы АН-3 – СН-10, табл. 5.3 и рис. 5.15 для системы КН-10 – ТСН-5; О надежности этих данных свидетельствуют не только термографические

исследования методом ЦТА, но и различные расчетные, в частности, по методу треугольника Таммана (по признакам раздвоения экзо- и эндотермических эффектов).

При построении неравновесных диаграмм состояния диссертант использовал термограммы охлаждения, а по полученным переохлаждениям для каждого состава определял метастабильные зоны. Согласно полученным данным сделан вывод о закономерном уменьшении переохлаждений по мере приближения составов к эвтектическому как со стороны до-, так и со стороны заэвтектических. Это позволило заключить, что наиболее приемлемыми для ТАМ являются эвтектические сплавы, составы которых приведены выше.

Для смесей вода – кристаллогидрат, кристаллогидрат *A* – кристаллогидрат *B* с термодинамических позиций проанализированы схемы изменения энергии Гиббса при охлаждении растворов. Сочетание изменений энергии Гиббса от температуры для жидкого, твердого и жидко-твердого состояния позволило автору показать синхронность этих изменений с кривыми охлаждения на термограммах для кристаллизации разных видов (КРК и НРВК), а также показать движущие силы кристаллизации.

3. Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций

Как следует из анализа содержания диссертации, автором получены новые результаты, важные как в теоретическом, так и в прикладном отношении, изложенных в разделах «Общие выводы», «Научная новизна», «Практическое значение». Результаты работы являются новыми и достоверными. По теме диссертации автором опубликовано 19 научных работ, в том числе: в изданиях, рекомендованных ВАК ДНР – 5; в изданиях, включенных в наукометрические базы – 4; в других изданиях – 9. Имеет 1 патент на полезную модель.

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

4. Основные замечания по работе

1. К экспериментальным исследованиям необходимо было подключить еще один чувствительный метод исследования – баллистический термический анализ (БТА), с помощью которого можно фиксировать тонкие эндо- и экзоэффекты, особенно в области жидкого состояния, например:

- Недопекин Ф.В., Петренко П.В., Петренко В.И. Термографические исследования дискретности плавления и предкристаллизационных переохлаждений в свинце // Письма в ЖТФ. – 2000г. – т.26. - №10. С 53-59.
- Недопекин Ф.В., Петренко А.А., Назаренко О.С. Влияние переохлаждения расплава и сил поверхностного натяжения на формирование диаметра и поверхности

кристалла // Актуальные проблемы физико-химического материаловедения» : тезисы докладов. - Макеевка, 2013. - С.51.

2. В математической модели (параграф 4.6.) не обосновано применение одномерной модели; не указано, какой метод численной реализации использовался при построении вычислительного алгоритма; нет исследований на устойчивость и сходимость разностной схемы; не указана точность и порядок аппроксимации численной реализации. Кроме того, считаю, что эту модель следовало бы привести в разделе 3.

3. В диссертации присутствуют короткие параграфы (например, в литературном обзоре - 1.3.4, в методике экспериментов - 2.7, 2.10, в разделе 4 по кристаллизации трехводного ацетата натрия из водных растворов - 4.4).

4. В параграфе 3.4 автором описан «термический гистерезис». Насколько правомерно использование такого явления, как термический гистерезис при разработке теплоаккумулирующих материалов? Какую информацию для теплоаккумулирующих материалов несут тепловые гистерезисные явления?

5. В параграфе 3.5 приведены результаты исследований электрических свойств кристаллогидратов. В чем практическая ценность данных исследований? Насколько связаны между собой явления гистерезиса электропроводности и термического гистерезиса?

6. В разделе 4.4 автор сравнивает литературную диаграмму для системы вода – АН-3 с попыткой построения им собственной экспериментальной диаграммы (рис. 4.13, стр. 109). К сожалению, автору не удалось построить неравновесную диаграмму вода – АН-3. С чем это связано?

7. Известно, что кристаллогидраты при фазовых превращениях претерпевают значительные объемные изменения. Вопрос: каково влияние термического расширения рабочих тел на контейнер теплового аккумулятора?

8. На рис. 4.1 в подрисуночной надписи написано «Термограммы нагревания и охлаждения воды, характеризующие переход от равновесной кристаллизации к неравновесно-взрывной», что не соответствует приведенным термограммам.

5. Заключение о соответствии работы установленным критериям

Несмотря на эти замечания, диссертация Соболева А.Ю. является законченной научно-квалификационной работой. Учитывая актуальность, научную новизну и практическую значимость результатов работы соискателя, 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

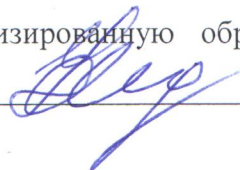
наук, соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а Соболев Александр Юрьевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.04 «Промышленная теплоэнергетика».

Официальный оппонент
профессор кафедры физики неравновесных
процессов, метрологии и экологии
Государственного образовательного учреждения
высшего образовательного образования
«Донецкий национальный университет»,
д.т.н., профессор,
283001, г. Донецк, ул. Университетская, 24
+38(062)302-06-00
fnpme@list.ru



Недопёкин Фёдор Викторович

Я, Недопёкин Федор Викторович, даю согласие на автоматизированную обработку персональных данных, приведенных в этом документе



УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
М.Н. МИХАЛЬЧЕНКО