

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Покинтелицы Елены Анатольевны на тему «Теплофизические особенности плавления и кристаллизации органических теплоаккумулирующих материалов группы дифенилов», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.04 – Промышленная теплоэнергетика

Актуальность темы

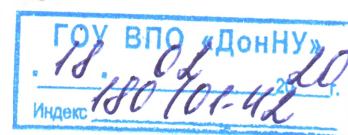
Интенсивное развитие технологий использования возобновляемых и экологически чистых источников энергии (ВИЭ) в последние десятилетия доказало их конкурентоспособность по отношению к традиционным энергетическим технологиям во многих практических приложениях. Благоприятные условия для эффективного использования 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 обеспечения обратимых процессов накопления, хранения и выработки тепловой энергии и достаточно стабильной температуры на выходе в соответствии с требованиями потребителя.

Для работы таких тепловых аккумуляторов (ТА) необходима разработка новых теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) и способов аккумуляции и эффективного использования теплоты фазового превращения различных материалов. Эффективность этого способа аккумуляции тепловой энергии обусловлена тем, что для многих веществ, в том числе органических, значение энтальпии фазового перехода значительно выше теплосодержания за счет теплоемкости. Использование органических ТАМ практически полностью снимает проблему коррозионного разрушения корпуса ТА, обеспечивает высокую плотность запасаемой энергии и хорошие экономические показатели. В то же время их применение требует развитых поверхностей теплообмена из-за низкого коэффициента теплопроводности плавящихся органических ТАМ.

В целом преимущество ТА с использованием теплоты фазовых превращений в сравнении с аккумуляторами других типов определяет большие перспективы дальнейшего развития этого вида аккумуляирования тепла и решения его задач. При этом конструктивное исполнение ТА определяется, прежде всего, свойствами ТАМ и особенностями их плавления и кристаллизации, изучение которых составляет предмет достаточно интенсивных исследований, проводимых в настоящее время в различных странах. Учитывая вышеизложенное, актуальность темы диссертационной работы не вызывает сомнений.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций

Обоснованность приведенных в диссертации Покинтелицы Е.А. научных



данных о теплофизических закономерностях фазовых переходов в процессе плавления и кристаллизации низкомолекулярных органических соединений и их сплавов подтверждена использованием классических положений теории кристаллизации, общепринятых методов анализа основных законов классической теории теплообмена и математической статистики в пределах допустимых значений погрешностей измерений. Для изучения теплотехнических характеристик ТАМ автор достаточно корректно использовал классические методы циклического и дифференциального термического анализа, оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа, а также известные научные методы обоснования полученных результатов, выводов и рекомендаций. Таким образом, следует считать научные положения, выводы и рекомендации, полученные соискателем в ходе диссертационного исследования, в достаточной степени обоснованными.

Достоверность и новизна научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность научных положений, выводов и результатов работы обеспечивается обоснованностью принятых в работе допущений, строгостью формальных преобразований, использованием фундаментальных законов и уравнений термодинамики и теплообмена, а также использованием поверенных контрольно-измерительных приборов и стандартизованных методов измерений, большим объемом опытных данных лабораторных и стендовых испытаний; воспроизводимостью и повторяемостью исследуемых эффектов в серии экспериментов и сходимостью результатов теоретических и экспериментальных исследований. Выводы и рекомендации написаны строгим, понятным языком, прочно базируются на полученных результатах исследований, полностью ими обоснованы и не вызывают сомнений в их достоверности.

Проведенный анализ обоснованности и достоверности изложенных в диссертации Покинтелицы Е.А. научных положений и выводов позволяет выделить ряд полученных непосредственно автором научных результатов, обладающих новизной, к которым относятся:

- получила дальнейшее развитие кластерно-коагуляционная теория кристаллизации вещества на основе новых экспериментальных данных о тесной взаимосвязи структуры жидкой фазы вблизи температуры плавления со структурой кристаллов;

- получены новые данные о закономерностях изменения свободной энергии Гиббса при фазовом переходе, критических размеров зародышей кристаллов и работ их образования при приближении составов к эвтектическим, что позволило теоретически разработать альтернативный вариант расчетов изменения этих параметров и показать отличие данного метода расчета от классического;

- доказано, что анализ различных этапов неравновесной кристаллизации переохлажденных расплавов можно проводить только по термограммам плавкости, позволяющим находить до трех видов температурного гистерезиса;

– получили дальнейшее развитие представления о путях квазиравновесной и неравновесной кристаллизации на основе применения разработанной схемы изменений энергий Гиббса в зависимости от температуры для жидкой, твердой и жидко-твердой фаз, что позволяет подвести научную основу разработки ТАМ фазового перехода для их использования в аккумуляторах теплоты;

– разработана методика исследования фазовых превращений типа плавление и кристаллизация на усовершенствованной установке для циклического термического анализа;

– впервые методами термического анализа по кривым нагревания построена и проанализирована равновесная диаграмма состояния сплавов в системе о-терфенил-добензил; показано, что при охлаждении расплавов с нормальными скоростями линии неравновесного ликвидуса значительно смещаются относительно линий равновесного ликвидуса;

– впервые на основе анализа теплофизических свойств новых (ранее не изученных) органических веществ обосновывается их использование для применения в качестве теплоаккумулирующих материалов в установках для аккумуляирования теплоты.

Практическая значимость результатов диссертационного исследования заключается в том, что установленные в работе закономерности кристаллизации НМОС могут быть рекомендованы в практике для их использования в качестве ТАМ на основе фазовых превращений. Полученные диаграммы состояния нафталин–добензил, дифенил–добензил, нафталин–дифенил–добензил, о-терфенил–добензил с установленными метастабильными областями в этих системах дополняют современные фундаментальные знания по вопросам кристаллизации расплавов и могут быть учтены при разработке наукоемких технологий. Предлагается учитывать выявленные закономерности при плавлении и разного типа кристаллизации в расчетах энергетического КПД ТАМ для аккумуляторов теплоты.

Основные положения и разработки диссертации внедрены в производственную и образовательную практику. Отдельные разработки получили подтвержденное практическое внедрение в инженерных разработках предприятия ООО «ДОНСПЕЦПРОМ», а также использованы при планировании перспективных технологических разработок в ООО «УНИВЕРСАЛ АВТО».

Основные положения диссертационной работы Покинтелицы Е.А., результаты теоретических и расчетных исследований докладывались и обсуждались на научных семинарах кафедр технической теплофизики ГОУ ВПО «ДОННТУ» и физики неравновесных процессов, метрологии и экологии имени И.Л. Повха ГОУ ВПО «ДОННУ», а также на 15-ти международных научных и научно-практических конференциях. Исследования, представленные в диссертации, закреплены в патенте на способ определения степени кристалличности эвтектических сплавов по эндоэффектам плавления при изучении кинетики

кристаллизации переохлажденных расплавов. Публикации по теме диссертации полностью отражают ее основные положения.

В целом, представленные результаты исследований обоснованы, отвечают поставленным целям и задачам и с точки зрения научной и практической ценности полностью соответствуют уровню диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата наук.

Основные замечания и рекомендации по работе

В то же время, по содержанию диссертации и автореферата есть ряд замечаний и вопросов, из которых наиболее важны следующие:

1. В процессе работы аккумулятора фазового перехода происходит постоянное изменение объемных соотношений жидкой и твердой фаз аккумулирующего материала. При плавлении объем жидкой фазы увеличивается в сравнении с объемом твердой фазы и в случае отсутствия компенсации таких температурных расширений возникает опасность механического повреждения корпуса и нарушения его герметичности. Какой материал предполагается использовать для изготовления контейнеров ТАМ?

2. Построенная автором новая диаграмма состояния о-терфенил-добензил несомненно представляет научный интерес для материаловедения НМОС, однако, составы в этой системе, судя по данной диаграмме, вряд ли могут быть рекомендованы в качестве ТАМ ввиду значительных переохлаждений при кристаллизации.

3. На стр.6, 17 и 151 перечислены главные требования, предъявляемые к ТАМ. В то же время в работе не указаны такие важные, на наш взгляд, требования, как то, что материал должен иметь низкие термическое расширение и изменение объема при плавлении; малое время фазовых переходов для увеличения плотности теплового потока и сокращения времени зарядки ТА, а также то, что ТАМ должен быть сравнительно недорогим, особенно при значительных размерах теплового аккумулятора.

4. Автор на стр.153 для определения энергоэффективности ТА с фазопереходным ТАМ использует так называемый энергетический КПД как отношение теплоты, выделяющейся при разрядке ТА (кристаллизации ТАМ) к теплоте, аккумулированной при зарядке (расплавлении твердого ТАМ) с учетом потерь теплоты в обоих процессах. С другой стороны, эффективность ТА определяется как отношение реального и теоретического значений плотности аккумулируемой энергии, поскольку в реальном процессе аккумулирования тепла плотность запасаемой энергии существенно ниже теоретического расчетного значения из-за потерь теплоты, выравнивания поля температур и потерь при зарядке и разрядке ТА. В работе следовало привести сравнение и оценку двух указанных подходов, что позволило бы обосновать выбор расчетной формулы для определения энергетического КПД.

5. Из хорошо освещенных в литературе данных ряда исследователей (в том числе в работе [162] из списка литературы) известно, что наибольшее влияние на энергетический КПД оказывает коэффициент формы (отношение площади поверхности ТА к его объему), с ростом которого КПД уменьшается. Но в разделе 5.2, как и во всей работе, нет никаких разъяснений, как выбирается и учитывается ли в расчете энергетического КПД форма ТА. В то же время на стр.157 указано, что «при этом ТА был выбран цилиндрической формы», однако не представляется возможным установить, будет ли справедливым и закономерным для всех исследуемых соединений увеличение КПД, связанное со снижением коэффициента теплоотдачи и времени разрядки теплового аккумулятора (стр.158), для ТА другой геометрии.

6. Средние значения температур $\langle T_S \rangle$, $\langle T_L \rangle$ и $\langle T_{\min} \rangle$ определялись на основании пятидесяти измерений на каждом составе (5 образцов одного состава по 10 измерений на каждом), а средние значения энтальпий $\langle \Delta H_{LS} \rangle$ и $\langle \Delta H_L \rangle$ определялись на основании 9-ти измерений на каждом составе (3 образца по 3 измерения на каждом). Обоснование такой разницы в количестве измерений для разных образцов не приводится.

7. На стр. 154 указано, что интенсивность теплопередачи от ТАМ к стенкам ТА вычисляется по формуле (5.13) с использованием коэффициента теплоотдачи через стенки ТА, но здесь более корректно говорить о коэффициенте теплопередачи через стенки ТА. Как определялся этот коэффициент?

8. Заключение на стр.166 диссертации представлено в необоснованно сжатой форме (8 строк текста), для изложения итогов выполненного исследования, рекомендаций и перспектив дальнейшей разработки темы такого объема явно недостаточно. Более логичным представляется объединение содержимого заключения и общих выводов в один раздел, тем более что автору пришлось так и поступить в автореферате (стр.16), где по тексту заключение диссертационной работы полностью совпадает с первым абзацем раздела «Основные результаты и выводы».

9. В автореферате и в работе имеются опечатки, неточности, некорректные формулировки. Так, на стр.4 автореферата в разделе автореферата «Апробация результатов диссертации» дважды упоминается участие автора в работе конференции RTAC-2016, есть опечатка; на стр.157: «коэффициент теплоотдачи», а на стр.158 (и стр.15 автореферата) эта же величина - «коэффициент отдачи»; на стр.159: «Анализ выражения (5.19) вкупе с формулами (5.10) и (5.19)» надо понимать как «вкупе с формулами (5.10) и (5.18)»; на стр.159: «Вычитая уравнение (5.10) из уравнения (5.21)» - скорее всего, формула (5.10) вычитается из уравнения (5.19), в разделе 5 нумерация формул заканчивается на (5.20), формулы (5.21) в разделе нет.

Заключение о соответствии работы установленным критериям

Указанные выше недостатки и замечания не могут кардинально повлиять как на главные теоретические и практические результаты исследований, так и на общую позитивную оценку диссертационной работы. В основном, они носят уточняющий редакционный либо рекомендательный характер и могут быть учтены в дальнейшей научно-практической деятельности автора.

В целом считаю, что диссертационная работа Покинтелицы Елены Анатольевны «Теплофизические особенности плавления и кристаллизации органических теплоаккумулирующих материалов группы дифенилов», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук, является законченной научно-квалификационной работой, в которой получены новые результаты, имеющие важное значение для технологий разработки теплоаккумулирующих веществ. Автореферат соответствует тексту диссертации. Диссертационная работа соответствует критериям, установленным п. 2.2 Положения о присуждении ученых степеней ВАК ДНР, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.04 - «Промышленная теплоэнергетика».

Официальный оппонент

кандидат технических наук, доцент,

доцент кафедры промышленной теплоэнергетики

Государственное образовательное учреждение

высшего профессионального образования

«Донецкий национальный технический университет»

283001, г. Донецк, ул. Артема, 58

тел.: +38 (062) 301-07-69

e-mail: donntu.info@mail.ru

Гридин Сергей Васильевич

Я, Гридин Сергей Васильевич, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку

(подпись)

