

## ОТЗЫВ

**официального оппонента на диссертацию Османовой Б.К. «Термодинамические свойства бинарных систем вода–алифатический спирт в суб- и сверхкритическом состояниях», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.14. – Теплофизика и теоретическая теплотехника**

**Актуальность темы исследования.** Фундаментальная и практическая актуальность темы диссертации Османовой Б.К. очевидна в связи с интенсивным развитием химических технологий с использованием сверхкритических флюидных сред, а также поиском перспективных теплоносителей и рабочих тел для энергетических установок нового поколения. Соискателем получены новые прецизионные экспериментальные данные о  $p, \rho, T$ -зависимостях водно-спиртовых систем в широком диапазоне параметров состояния, включающем и критическую область. Считаю, что результаты диссертационных исследований автора дополняют объём литературной информации о термодинамических свойствах систем вода–алифатический спирт.

**Обоснованность выбора объектов исследования.** Во введении обоснован выбор двойных систем вода – алифатический спирт для экспериментального изучения их термодинамических свойств. Автором отмечено, что значения критических температуры и давления воды ограничивают ее применение в качестве теплоносителя и рабочего тела в энергоустановках, использующих низкопотенциальные энергоресурсы, в частности геотермальные воды. Указано, что путём подбора соотношения компонентов системы вода – спирт можно получить нужные для конкретных технологических процессов критические параметры теплоносителя, рабочего тела и растворителя.

**Метод исследования.** Для исследования  $p, \rho, T$ -зависимостей систем вода–спирт автором использован надёжный метод пьезометра постоянного объёма. Значение плотности смеси данного состава определялось по её количеству и объёму пьезометра. По полученным значениям  $p, \rho, T, x$ -соотношений определялись значения фактора сжимаемости  $Z=p/RT\rho$ . Значения параметров фазовых превращений определялись по изломам и изгибам изохор экспериментальной фазовой диаграммы в  $p, T$ -координатах.

**Достоверность и обоснованность результатов.** Достоверность полученных автором экспериментальных зависимостей не вызывает сомнений, так как для измерения и регулирования температуры и давления использованы сертифицированные измерительные средства. Установка калибровалась по международным уравнениям воды (IAPWS Formulation-1995). Для обработки экспериментальных данных применялись фундаментальные термодинамические законы и современные компьютерные программы.

**Научная новизна полученных результатов.**

Представляется, что к числу наиболее значимых результатов диссертационных исследований Османовой Б.К., обладающих научной новизной, следует отнести:

1. Массив новых прецизионных экспериментальных  $p, \rho, T, x$ -зависимостей систем вода–спирт (метанол, этанол и 1-пропанол) для различных значений состава на линии насыщения, в однофазной (жидкой и паровой), околокритической и сверхкритической областях параметров состояния.

2. Полученные значения параметров кривых насыщения жидкость $\leftrightarrow$ пар  $(p_s, \rho_s, T_s)_x$  и критического состояния  $(p_k, \rho_k, T_k)_x$  систем вода–алифатический спирт в функции от состава компонентов.

3. Критические кривые систем вода–метанол, вода–этанол, вода–1-пропанол.

4. Трехпараметрическое полиномиальное уравнение состояния в виде разложения фактора сжимаемости  $Z$  в ряды по степеням приведенной плотности, приведенной температуре и составу, описывающее экспериментальные данные смесей вода–спирт со средней относительной погрешностью 1%.

5. Рассчитанные значения термодинамических свойств систем вода–спирт (коэффициент изотермической сжимаемости  $K_T$ , коэффициент объемного термического расширения  $\alpha$ , коэффициент давления  $\beta$ , внутреннее давление  $p_v$ , дифференциальный изотермический дроссельный эффект  $d^{iz}$ , дифференциальный адиабатный дроссельный эффект  $d^{ad}$ , изохорная теплоемкость  $C_v$ , изобарная теплоемкость  $C_p$ , скорость звука  $w$ , показатель адиабаты  $k$ , энергия Гельмгольца  $F$ , энергия Гиббса  $G$ , энтропия  $S$ , энтальпия  $H$ , внутренняя энергия  $U$ ) в паровой и жидкой фазах, на линии сосуществования фаз в околокритической и сверхкритических областях параметров.

**Практическая значимость.** Полученные в работе экспериментальные данные о фазовых превращениях, критическом состоянии и объёмных свойствах смесей в сверхкритической области могут быть использованы для разработки эффективных растворителей в технологических процессах сверхкритической флюидной экстракции и сверхкритического водного окисления, а также для внедрения новых рабочих тел для реализации турбинных циклов с целью повышения их термодинамической эффективности.

Особо следует отметить полученный соискателем результат о возможности повышения коэффициента полезного действия энергоустановки при замене традиционного водопарового рабочего тела бинарной смесью воды и 1-пропанола (0,2 мол. дол.).

Считаю, что полученный автором массив экспериментальных  $p, \rho, T, x$ -данных может быть включен в справочные данные по теплофизическим свойствам веществ.

Диссертация изложена на 272 страницах и включает введение, главы 1–5, заключение, список использованных источников из 151 наименований, 109 иллюстрации, 19 таблиц и приложение.

Во **введении** диссертации обоснована актуальность исследования

термодинамических свойств бинарных систем вода–спирт, сформулированы цель и задачи исследования, практическая значимость, перечень выносимых на защиту результатов.

В **первой главе** приведён обзор работ посвящённых исследованию термодинамических свойств воды, спиртов и их смесей. Проанализированы работы по использованию известных уравнений состояний различной структуры для описания термодинамических свойств индивидуальных веществ и смесей. Сделан вывод о том, что большинство выполненных экспериментальных и расчетно-теоретических исследований термодинамических свойств смесей вода–спирт проведены при температурах до 573.15 К. Обоснована необходимость проведения исследований термодинамических свойств данных систем при более высоких температурах.

Во **второй главе** описана установка и методика проведения измерений  $p, \rho, T, x$ -зависимостей гомогенных смесей вода–алифатический спирт методом пьезометра постоянного объёма.

В **третьей главе** приведены экспериментальные значения  $p, \rho, T, x$ -зависимостей (таблицы и диаграммы) для смеси вода–спирт на линии насыщения, в однофазной (жидкой и паровой), околокритической и сверхкритической областях параметров состояния. Здесь же приведены рассчитанные значения избыточных и парциальных молярных объемов для исследованных смесей (таблицы и диаграммы).

В **четвёртой главе** приведены результаты описания экспериментальных  $p, \rho, T, x$ -зависимостей смесей вода–алифатический спирт 17 уравнениями состояния различной структуры в широком диапазоне параметров состояния. Показано, что зависимость давления одновременно, как от температуры, так и от плотности, лучше остальных описывает уравнение состояния в виде разложения фактора сжимаемости  $Z = p/RT\rho$  в ряды по степеням плотности и температуры.

**Пятая глава** посвящена расчету основных термодинамических свойств смесей вода–алифатический спирт.

Приведен расчет цикла Ренкена на воде и на смесях вода–1-пропанол. Показано, что замещение воды бинарной системой вода–1-пропанол состава до 0.2 мол.доли 1-пропанола в циклах ПТУ позволяет увеличить термический и эффективный КПД.

В **приложении** приведены таблицы рассчитанных термодинамических свойств исследованных смесей.

### **Соответствие паспорту специальности**

Диссертация соответствует паспорту специальности 01.04.14 «Тепло-физика и теоретическая теплотехника» по следующим пунктам:

1. экспериментальные исследования термодинамических и переносных свойств чистых веществ и их смесей в широкой области параметров состояния;
2. аналитические и численные исследования теплофизических свойств веществ в различных агрегатных состояниях;

6. экспериментальные исследования, физическое и численное моделирование процессов переноса массы, импульса и энергии в многофазных системах и при фазовых превращениях;
7. экспериментальные и теоретические исследования процессов совместного переноса тепла и массы в бинарных и многокомпонентных смесях веществ, включая химически реагирующие смеси.

### **Замечания.**

- 1) Тематический обзор затрагивает большой спектр известных экспериментальных данных и расчетных моделей, сделан тщательно и подробно. Вместе с тем его объем представляется избыточным. Например, приводятся уравнения состояния гексафторида серы, аргона и др. веществ, которые в работе не являются предметом исследования.
- 2) Раздел «Оценка погрешности измерений» написан не в соответствии с современными методиками определения неопределенности измерений и ныне принятой терминологии.

Непонятно, каким образом в формуле (4) учитывается вклад неопределенности измерения массы вещества, непонятно, как определяется 1-ое слагаемое в этой же формуле. Не исследована зависимость неопределенности измерений в функции плотности или давления (она ярко выражена).
- 3) Методика проведения эксперимента изложена весьма упрощенно. Неясно, например, при какой температуре производился выпуск частей исследуемого образца при измерении по изохорам, не менялся ли состав в процессе отбора... Неясно, каким образом фиксировались изломы изохор при определении параметров на кривых насыщения. Можно только предположить, что каким-то образом опытные точки обрабатывались полиномами в однофазной и двухфазных областях, а их совместное решение давало искомые параметры.
- 4) Отсутствуют результаты и анализ тарировочных опытов. Не выполнен (или не приведены результаты) аттестационный этап. Даже, если на данной установке ранее проводились исследования других объектов, то перед началом нового этапа необходимо и желательно было бы провести серию измерений на хорошо изученном веществе, имеющем высокоточное уравнения состояния, и подтвердить заявленный метрологический уровень установки.
- 5) При написании раздела по результатам опытов следовало бы в исходной информации привести физико-химические характеристики неводных компонентов, они не так широко известны предполагаемому читателю, как свойства воды и водяного пара.

- 6) В исходной информации также не представлены данные по составу примесей компонентов. Теоретически их «загрязненность» должна учитываться при расчете неопределенности измерений.
- 7) Почему на рисунках 6 и 9 (стр. 40 и 41), 14 (стр. 52) для бинарной системы вода- 1-пропанол кривые конденсации и кипения не различаются? Ведь критические параметры компонентов сильно отличаются и для каждого состава область влажного пара должна быть представлена «рыбкой» именно в рТ- диаграммах.
- 8) Разве процесс конденсации на рис. 108 б), в), г) азеотропный? Почему не показан наклон процесса конденсации?
- 9) Важной характеристикой при анализе энергетической эффективности циклов ПТУ, кроме КПД, являются также степень сухости на выхлопе турбины и значения абсолютного давления в конденсаторе. Почему они не приведены?

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку работы. Работа выполнена на высоком научно-техническом уровне с использованием современной измерительной и вычислительной техники.

Исходя из вышеизложенного, считаю, что диссертация Османовой Б.К. является законченной научно-исследовательской работой, которая по актуальности, научному уровню и новизне, а также по практической значимости отвечает требованиям, предъявляемым п.9 «Положения о порядке присуждения научных степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 (№842). Османова Баджиханум Камильевна заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.14. – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Официальный оппонент,

д.т.н., доцент, профессор кафедры  
«Теоретические основы теплотехники»  
ФГБОУ ВО «Национальный  
исследовательский университет «МЭИ»



Сухих Андрей Анатольевич

Подпись заверяю,  
Ученый секретарь Ученого совета  
Национального исследовательского университета «МЭИ»

Кузовлев Игорь Валентинович.