

УТВЕРЖДАЮ

Врио ректора ФГБОУ ВО КНИТУ
доктор технических наук, доцент

Ю.М.Казаков

2021 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» на диссертационную работу Османовой Баджиханум Камильевны на тему «Термодинамические свойства бинарных систем вода-алифатический спирт в суб- и сверхкритическом состояниях», на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Актуальность темы диссертационной работы

Актуальность тематики и собственно диссертационного исследования не вызывают сомнений. Термодинамические свойства бинарных систем «вода-алифатический спирт» в суб- и сверхкритическом флюидном состояниях как предмет исследования действительно ориентированы на такие достаточно широко распространенные и, в промышленности в том числе, процессы в рамках СКФ технологий, как окисление в сверхкритической водной среде (СКВО) и сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ). Важными направлениями в рамках поиска путей повышения эффективности этих процессов являются: использование смесевых рабочих сред (растворители, экстрагенты, теплоносители) и особенностей их поведения в СБКФ и СКФ областях состояния, установление предпочтительных типов фазового поведения для систем «растворитель/экстрагент – целевая компонента» и некоторые другие. Исследованное в значительной степени отвечает этим направлениям.

Структура и содержание диссертационной работы

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** обоснована актуальность выбранной тематики, научная новизна, цель и задачи исследования, практическая значимость, перечень выносимых на защиту результатов.

В **первой главе** проанализированы имеющиеся литературные данные по термодинамическим свойствам воды, спиртов и их смесей. Проведен анализ работ по использованию уравнений состояний различной структуры для описания термодинамических свойств индивидуальных веществ и смесей. В настоящее время все разработанные уравнения состояния получены на основе уравнения в вириальной форме и кубических уравнений состояния.

При этом, большинство уже выполненных экспериментальных и расчетно-теоретических исследований термодинамических свойств смесей вода–спирт проведены при температурах до 573.1 К, а их концентрационная зависимость исследована недостаточно. Экспериментальному исследованию термических свойств смесей воды с метанолом, этанолом, 1-пропанолом в широком диапазоне параметров состояния, включая СБКФ и СКФ области для ряда значений состава посвящено лишь ограниченное количество работ. Для описания сверхкритических смесей постоянного состава использовано уравнение Редлиха–Квонга. В существующих литературных источниках аналитическая зависимость термических свойств водно-спиртовых смесей от их состава в широком диапазоне параметров состояния отсутствует.

Во **второй главе** описана экспериментальная установка и методика проведения измерений p, ρ, T, x -зависимостей для смесей «вода–алифатический спирт» в широком диапазоне изменения параметров состояния. p, ρ, T, x -измерения проведены методом определения сжимаемости по изохорам и изотермам. Основным узлом пьезометрической установки является безбалластный пьезометр постоянного объема, изготовленный в виде цилиндра (внутренний и наружный диаметры 20 и 100 мм, соответственно) из жаропрочного коррозионно-стойкого сплава марки ХН77ТЮРУ-ВД (ТУ 14-1-684-73) и установленный горизонтально в центре воздушного термостата. Усовершенствованная конструкция пьезометра и его горизонтальное расположение в объеме термостата позволяют уменьшить гидростатический градиент давления, вызывающий неоднородность плотности исследуемого вещества по высоте. Как следствие, в отличие от аналогов в данном случае в пьезометре отсутствуют "балластные" объемы и все количество исследуемого вещества находится при температуре проводимого эксперимента. Это позволяет значительно снизить погрешность измеряемых и определяемых параметров, что очень важно при проведении измерений в околосверхкритической области состояния. Приведены данные о неопределенностях измеряемых и определяемых величин, характеризующих экспериментальную установку и ее возможности.

В **третьей главе** приводятся результаты экспериментальных p, ρ, T, x -измерений для смеси вода–1-пропанол в диапазоне температур 373.15–623.15 К, давлений до 50 МПа, плотности 3–820 кг/м³ для значений концентрации x , равных: 0.2, 0.5, 0.8. Результаты измерений представлены в виде диаграмм для различных сечений термодинамической поверхности и таблиц. Характер p, ρ, T -зависимостей во всем исследованном диапазоне параметров состояния и состава смесей вода–1-пропанол аналогичен характеру поведения соответствующих зависимостей для чистых веществ.

Значения параметров точек фазовых переходов «жидкость–пар» и критических точек систем «вода–алифатический спирт» определены по точкам изломов изохор p, T, x -зависимости.

Температурные зависимости плотности исследованных смесей вдоль кривой сосуществования фаз и в окрестности их критических точек описаны общепринятыми неаналитическими зависимостями. Эти уравнения

описывают экспериментальные данные для смесей с погрешностью - 2–3% (для некоторых точек и 5%) при значениях $\beta_0=0.365\pm 0.002$ и $B_0=2.471-2.803\pm 0.005$ в зависимости от концентрации спирта и числа атомов углерода. По мнению диссертанта полученный результат определен в том числе влиянием погрешности определения критических параметров растворов, обусловленной чистотой исследованных спиртов. Рассчитаны значения критических показателей (индексов) и проведено их сопоставление с имеющимися литературными данными.

Рассчитаны величины избыточных и парциальных молярных объемов для смесей вода–спирт. Получено уравнение состояния, описывающее зависимость молярного объема от давления и концентрации при постоянной температуре. Оценена погрешность описания.

В **четвёртой главе** приведены результаты описания экспериментально определенных p, ρ, T, x -зависимостей смесей «вода-спирт» 17 уравнениями состояния, широко используемыми для инженерных расчетов. Коэффициенты уравнений рассчитаны методом наименьших квадратов. Установлено, что зависимость давления одновременно, как от температуры, так и от плотности, лучше остальных описывает уравнение состояния в виде разложения фактора сжимаемости $Z=p/RT\rho_m$ в ряды по степеням плотности и температуры. Среднее относительное отклонение рассчитанных значений давления по этому уравнению от экспериментальных для сверхкритической флюидной области состояния составляет 1.1 %, а для жидкой и газовой – 1.6%. Поскольку для практического использования смесей в различных отраслях промышленности необходимо получить уравнение состояния, учитывающее зависимость термодинамических свойств не только от плотности и температуры, но и от их состава, то для учета концентрационной зависимости в выше отмеченное уравнение добавлен еще один ряд по степеням состава. Средняя относительная погрешность рассчитанных значений давления в этом случае для всех смесей составляет: 0.5% (сверхкритическое флюидное состояние), 0.7% (паровая фаза), 2% (жидкая фаза).

В **пятой главе** приведены результаты расчетов основных термодинамических свойств смесей вода–спирт в широком диапазоне изменения параметров состояния и энергетической эффективности термодинамических циклов ПТУ на воде и смесях «вода-1-пропанол». Установлено, что замещение воды смесью вода–1-пропанол состава до 0.2 мол. д. 1-пропанола в циклах ПТУ позволяет изменением состава понизить нижний предел диапазона рабочих температур установки, увеличить термический и эффективный КПД, а также унифицировать часть тепломеханического оборудования энергоустановок, что целесообразно с точки зрения энергосбережения и экономически оправдано.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации

Автореферат диссертации в полной мере соответствует содержанию диссертационной работы.

Научная новизна полученных результатов

1. С использованием безбалластного пьезометра постоянного объема в рамках метода сжимаемости получены новые прецизионные экспериментальные p, ρ, T, x -зависимости для систем вода–спирт (метанол, этанол и 1-пропанол) на линии насыщения, в однофазной (жидкой и паровой), околокритической и сверхкритической областях в диапазоне температур 373.15–623.15 К, плотностей 3–820 кг/м³, давлений до 50 МПа и для значений концентрации спирта (x) в 0.2, 0.5 и 0.8 мольных долей;
2. Получены новые значения фактора сжимаемости $(Z=p/RT\rho_m)_x$ систем вода–спирт, где $\rho_m=1/V_m$ – молярная плотность смеси данного состава;
3. Впервые определены параметры фазового превращения «жидкость–пар» $(p_s, \rho_s, T_s)_x$ и критического состояния $(p_k, \rho_k, T_k)_x$ систем вода–спирт как функция количественного соотношения их компонентов;
4. Установлено, что фазовые диаграммы в p, T, p, ρ - и ρ, T - плоскостях, термодинамическая поверхность $(p, \rho, T)_x$ и её проекции на координатные плоскости гомогенных систем вода–спирт в исследованном диапазоне параметров состояния идентичны таковым индивидуальных жидкостей;
5. На основе экспериментальных p, ρ, T, x -зависимостей систем вода–спирт получено трехпараметрическое полиномиальное уравнение состояния в виде разложения фактора сжимаемости Z в ряды по степеням приведенной плотности, приведенной температуры и состава, описывающее экспериментальные данные со средней относительной погрешностью 1%.
6. Рассчитаны значения термодинамических свойств систем вода–спирт (коэффициент изотермической сжимаемости K_T , коэффициент объемного термического расширения α , коэффициент давления β , внутреннее давление p_v , дифференциальный изотермический дроссельный эффект $d_{из}$, дифференциальный адиабатный дроссельный эффект $d_{ад}$, 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 кривой сосуществования фаз, в околокритической и сверхкритической областях состояния;
7. Осуществлен сопоставительный расчет эффективности цикла ПТУ на воде и смеси вода–1-пропанол. Установлено, что при использовании смеси, содержащей $x=0.2$ мол. доли 1-пропанола эффективный КПД паротурбинной установки повышается более чем на 3%.

Достоверность и обоснованность полученных результатов

подтверждаются применением фундаментальных термодинамических законов, отработанных методов и методик, а также использованием в экспериментальных исследованиях сертифицированных измерительных средств и современных компьютерных программ для обработки экспериментальных данных.

Теоретическая и практическая значимость работы

Прецизионные экспериментальные данные по p, T - и p, ρ, T, x -зависимостям, параметрам фазовых превращений $(p_s, \rho_s, T_s)_x$, критического $(p_k, \rho_k, T_k)_x$ и сверхкритического флюидного состояний для систем вода–спирт, полученные в диссертационной работе Османовой Б.К., важны как с точки зрения фундаментальной науки, так и для решения задач в непосредственной практической плоскости совершенствования существующих и разработки инновационных технологий. В частности, водные растворы спиртов широко распространены в различного рода существующих и перспективных промышленных реализациях, осуществляемых в суб- и сверхкритической флюидной областях состояния термодинамических систем. Речь, к примеру, идет о широком спектре водных растворов спиртов, подлежащих концентрированию; процессе окисления в сверхкритических водных условиях; процессе сверхкритической флюидной экстракции, в рамках которых водные растворы в данном случае спиртов выполняют самые разнообразные функции от исходного сырья, как объекта концентрирования целевой компоненты, среды реакции, растворителя и, наконец, соразтворителя. И информация по термодинамическим и иным свойствам систем является необходимым условием осуществления моделирования, оптимизации и масштабирования этих процессов.

Нельзя не отметить и практическую значимость установленного диссертантом факта о том, что замена воды в цикле ПТУ на водно-спиртовую смесь, содержащую 0.2 мол. доли 1-пропанола, может повысить эффективность преобразователей тепловой энергии в электрическую.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы

Результаты диссертационной работы могут быть использованы:

1. В качестве надежной базы данных по термодинамическим свойствам исследованных бинарных систем.
2. Для развития молекулярной теории растворов полярных жидкостей, разработки соответствующих моделей потенциалов межмолекулярного взаимодействия и единого уравнения состояния «жидкость-пар».
2. Для совершенствования и оптимизации существующих и перспективных технологий концентрирования водных растворов спиртов, окисления высоконагруженных водных стоков в сверхкритических флюидных условиях, а также сверхкритического флюидного экстракционного извлечения целевых компонент твердофазных и жидкофазных смесей с водно-спиртовыми растворами как средами для осуществления реакций, так и растворителями и соразтворителями.

Замечания по диссертации:

Применительно к главе 2.

Из текста автореферата и диссертации не ясно:

1. Как контролировался состав смеси после измерений, и как учитывалось термическое разложение спиртов? Какова величина изменения состава смеси после отбора пробы?
2. При расчете изменения объема пьезометра в зависимости от температуры и давления выбран средний коэффициент линейного расширения материала пьезометра в интервале температуры от 523.15 К до 673.15 К. Насколько это оправдано, ведь эксперименты проводились при температурах от 373К?
3. Оценка погрешностей (неопределённости) измерений проведена не по ГОСТ Р 54500.3-2011. И по нашим оценкам она превышает заявленную величину.

Применительно к главе 3.

1. «...В работе отмечено, что «в работах [84-91] методом сжимаемости с помощью пьезометра постоянного объема были получены экспериментальные значения p, ρ, T, x - зависимостей для бинарных систем вода–спирт (метанол, этанол, 1-пропанол) в околоскритической и сверхкритической областях для соотношений компонентов 0.2, 0.5, 0.8 мольные доли спирта. В данной диссертационной работе расширен температурный диапазон исследований этих систем с целью определения параметров фазовых превращений и их критического состояния...» Из текста автореферата и диссертации не ясно для каких систем, кроме вода–1-пропанол, расширен температурный диапазон исследований?
2. Как полученные автором данные смеси вода–1-пропанол согласуются с данными других авторов, в частности: P. Hynčiča et al. Partial molar volumes of organic solutes in water. XII. Methanol(aq), ethanol(aq), 1-propanol(aq), and 2-propanol(aq) at $T = (298 \text{ to } 573) \text{ K}$ and at pressures up to 30 MPa / J. Chem. Thermodynamics 36 (2004) 1095–1103 и Astan N. Shahverdiyev and Javid T. Safarov P - q - T and P_s - q_s - T_s properties of methanol + water and n-propanol+ water solutions in wide range of state parameters. Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, 4, 979–986?
3. Данные каких авторов были использованы для сопоставления результатов исследования параметров фазовых превращений в смесях «вода–спирт» и насколько значения критических параметров смесей вода–спирт отличаются от данных других авторов?
4. В работе Абдурашидовой А.А, посвященной p, ρ, T, x -измерениям и термодинамическим свойствам водных растворов алифатических спиртов. (Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Махачкала – 2010 г.) приведены p, V_m, T, x -зависимости систем вода–метанол, вода–этанол, вода–н-пропанол. Чем отличаются настоящая и цитируемая работы?

Заключение

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Диссертационная работа Османовой Баджиханум Камильевны на тему «Термодинамические свойства бинарных систем вода-алифатический спирт в суб- и сверхкритическом состояниях» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи получения прецизионных экспериментальных данных по p, T - и p, ρ, T, x -зависимостям, параметрам фазовых превращений $(p_s, \rho_s, T_s)_x$, критического $(p_k, \rho_k, T_k)_x$ и сверхкритического флюидного состояний для систем «вода-спирт», имеющих важное значение для совершенствования и оптимизации существующих и перспективных технологий концентрирования водных растворов спиртов, окисления высоко нагруженных водных стоков в сверхкритических флюидных условиях, а также сверхкритического флюидного экстракционного извлечения целевых компонент твердофазных и жидкофазных смесей с водно-спиртовыми растворами, используемыми в качестве сред для осуществления химических реакций, растворителей и соразтворителей. Работа выполнена на высоком научно-техническом уровне и соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника».

Диссертация обсуждена на заседании кафедры «Теоретические основы теплотехники» (ТОТ) Казанского национального исследовательского технологического университета (ФГБОУ ВО КНИТУ), протокол № 7 от 10 февраля 2021 г.

Заведующий кафедрой ТОТ,
д.т.н., профессор

и Гумерова Ф.И., Зарипова З.И.
и Гильмутдинова И.И.
удостоверяется.

Начальник ОКид ФГБОУ ВО «КНИТУ»
Гумеров Фарид Мухамедович
15.02.2021 г.

Профессор кафедры ТОТ,
д.т.н.

Зарипов Зуфар Ибрагимович

Секретарь заседаний
кафедры ТОТ, к.т.н., доцент

Гильмутдинов Ильнур Ильсурович

Казанский национальный исследовательский технологический университет (ФГБОУ ВО КНИТУ).
Адрес: 420015, Российская Федерация, г. Казань, ул. К.Маркса, д. 68.

Тел. 8(843) 238-56-94

Адрес официального сайта в сети «интернет» <http://www.kstu.ru>

Адрес электронной почты office@kstu.ru

СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

по диссертационной работе Османовой Баджиханум Камильевны на тему «Термодинамические свойства бинарных систем вода-алифатический спирт в суб- и сверхкритическом состояниях», на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.14 – «Теплофизика и теоретическая теплотехника»

№	Полное наименование организации (сокращенное наименование организации) почтовый адрес (индекс, город, улица, дом), телефон, адрес электронной почты	Фамилия, Имя, Отчество ответственных за подготовку отзыва, уч. ст., должность с указанием структурного подразделения	Список основных публикаций работников (авторов отзыва) ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (но не более 15 публикаций)
1	2	3	4
1	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО КНИТУ). 420015, Российская Федерация, г. Казань, ул. К.Маркса, д. 68. Тел. 8(843) 238-56-94 Адрес официального сайта в сети «интернет» http://www.kstu.ru Адрес электронной почты office@kstu.ru	Гумеров Фарид Мухамедович, д.т.н., профессор, зав. каф. ТОТ КНИТУ, Зарипов Зуфар Ибрагимович, д.т.н., профессор каф. ТОТ КНИТУ, Гильмутдинов Ильнур Ильсурович, к.т.н., доцент каф. ТОТ КНИТУ	1. B.Le Neindre, G. Lombardi, P.H.Desmarest, M.Kayser, Z.I.Zaripov, F.M.Gumerov, Y.Garrabos. Measurements of the thermal conductivity of ethene in the supercritical region // Fluid Phase Equilibria. 2018. Vol. 459, P. 119-128. 2. B. Le Neindre, P.H. Desmarest, G. Lombardi, M. Kayser, G. Chalvignac, F. Gumerov, Y.Garrabos. Thermal conductivity of gaseous and liquid n-pentane// Fluid Phase Equilibria. 2018. Vol. 460, P. 146-154. 3. B. Le Neindre, G. Lombardi, P.H. Desmarest, M. Kayser, Sabirzianov A.N., F.R.Gabitov, F. Gumerov, Y.Garrabos. Thermal conductivity of

		<p>gaseous and liquid n-hexane// Fluid Phase Equilibria. 2018. Vol. 474, P. 60-75.</p> <p>4. B. Le Neindre, G. Lombardi, P.H. Desmarest, M. Kayser, T.R. Bilalov, F.M.Gumerov, Y.Garrabos. Measurement of the thermal conductivity of n-hexane in the supercritical region// Fluid Phase Equilibria. 2019. Vol. 481, P. 66-102.</p> <p>5. Т.Р.Билалов, Н.Б. Завьялова, Ф.М.Гумеров. Фазовая диаграмма сверхкритический диоксид углерода–этилкарбитол //Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2019. Т.14. № 4, С. 27-33.</p> <p>6. Z.I.Zaripov, A.U.Aetov, R.R.Nakipov, V.F. Khairutdinov, F. Gumerov, I.Abdulagatov. Isobaric heat capacity of 1,2-propanediol at high temperatures and high pressures // J. of Molecular Liquids. 2020. Vol. 307. 112935.</p> <p>7. V.F.Khairutdinov, F.M.Gumerov, Z.I.Zaripov, I.Sh.Khabriev, L.Yarullin, I.M.Abdulagatov. Solubility of naphtaline in supercritical binary solvent propane+n-butane mixture // J. of Supercritical Fluids. 2020. Vol.156, 104628.</p> <p>8. V.F.Khairutdinov, F.Gumerov, I.Sh.Khabriev, M.I.Farakhov, I. Salikhov, I.Polishuk, I.Abdulagatov. Measurements and modeling</p>
--	--	--

		<p>of the VLE properties of n-hexadecane in supercritical binary propane+n-butane solvent// Fluid Phase Equilibria. 2020. Vol. 510, 112502.</p> <p>9. А.У.Аетов, Р.Усманов, С.В.Мазанов, Ф.Гумеров. Переработка молибденсодержащего водного стока в сверхкритических условиях // Цветные металлы. 2020. № 7, С. 68-73.</p> <p>10. Z.I.Zaripov, A.U.Aetov, R.R.Nakipov, V.F.Khairutdinov, F.M. Gumerov, I. Abdulagatov. Isobaric heat capacity of the binary liquid (water +1,2-propanediol) mixtures at high-temperatures and high-pressures // J. Chem. Thermodynamics. 2021. Vol. 152. 106270. P. 1-15.</p> <p>11. Т.Р.Билалов, Ф.М. Гумеров, В.Ф.Хайрутдинов, И.Ш.Хабриев, Ф. Габитов, З.И.Зарипов, А.А.Ганиев, С.В.Мазанов. Фазовое Равновесие бинарной системы пропиленгликоль-пропан/бутан// Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2020. Т.15. № 2, С. 79-86.</p>
--	--	---

Сведения утверждаю:

Врио ректора КНИТУ
д.т.н., доцент

12.02.2021 г.



Ю.М.Казakov