

МИНОБНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
«Поволжский государственный
технологический университет»
(ФГБОУ ВО «ПГТУ»)

пл. Ленина, д. 3, г. Йошкар-Ола,
Республика Марий Эл, 424000
Телефон (8362) 68-68-70,
факс (8362) 41-08-72
E-mail: info@volgatech.net

ИНН/КПП 1215021281/121501001

07.09.2018 № 01-3016



УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «ПГТУ»
Иванов Дмитрий Владимирович

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Ораковой Сади Магомедалиевны «Фазовые переходы и критические явления системы вода+n-гексан», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

1. Актуальность темы диссертационной работы

Бинарные расслаивающиеся системы n-алканов, содержащие полярный компонент воду, представляют не только практический интерес в разработке и оптимизации процессов для нефтяной и нефтехимической промышленности, энергетики, химических технологий, но и теоретический – в изучении фазового поведения систем, не смешивающихся при обычных условиях. Фазовые диаграммы таких систем имеют сложный характер и разнообразную форму, что также является стимулом для исследований теплофизических свойств подобных систем.

Диссертационная работа Ораковой С.М. посвящена одной из актуальных задач теплофизики – изучению фазовых переходов, критических явлений и особенностей поведения фазовых диаграмм вблизи критических линий в сложных бинарных системах на основе экспериментальных исследований PVT -свойств. Полученные экспериментальные результаты были использованы для теоретического анализа поведения верхней и нижней критических линий; расчета параметра Кричевского из прямых P - x -измерений вдоль критической изохоры-изотермы чистого растворителя (воды или n-гексана) и через наклоны верхней и нижней критических линий; в определении значения асимптотического критического показателя (ϵ) парциального мольного объема растворенного вещества. Проверены основные идеи (физические основы) теории изоморфизма критических явлений в бинарных системах для слабо и сильно сингулярных термодинамических свойств, и выполнено исследование кроссоверного поведения этих свойств



системы вода+н-гексан вблизи критической точки чистой воды, используя концепцию эффективного критического индекса.

2. Оценка структуры и содержания работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Содержание и структура диссертации соответствуют поставленной цели и задачам исследования.

Во **введении** обоснована актуальность исследуемой проблемы, сформулированы цель и задачи работы, подходы к решению проблемы, изложены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, описана роль $PVTx$ -свойств в решении научных и практических задач.

В первой главе приведен подробный обзор по экспериментальным и теоретическим исследованиям $PVTx$ -свойств водных растворов углеводородов вблизи верхней и нижней критических линий.

Во второй главе приводится описание экспериментальной установки и методика измерения $PVTx$ -свойств бинарной системы вода+н-гексан при высоких температурах и давлениях. В этой главе также описывается метод излома $P-T$ -изохор для определения параметров (T_s, ρ_s, P_s) фазовой границы жидкость-жидкость (Ж-Ж), жидкость-газ (Ж-Г), газ-газ (Г-Г), жидкость-жидкость-газ (Ж-Ж-Г, трехфазная линия).

В третьей главе представлены экспериментальные результаты $PVTx$ -свойств бинарной системы вода+н-гексан для одиннадцати концентраций в широком интервале температур (303,65-670,92) К, плотностей (66,87-764,70) кг·м⁻³ и давлений вплоть до 66 МПа в трех- (Ж-Ж-Г), двух- (Ж-Г) и в однофазной (Ж или Г) областях, включая области нижней и верхней критических линий и верхней конечной критической точки (ВККТ). Следует отметить, что для каждой концентрации измерения проведены по 10-11 изохорам, и для каждой измеренной изохоры наблюдаются 2 фазовых перехода (жидкость-жидкость и жидкость-газ) в зависимости от коэффициента заполнения пьезометра.

В четвертой главе на основе прямых $P-x$ -измерений вдоль критической изотермы-изохоры чистого растворителя (воды или н-гексана) и на основе данных о поведении критических линий (нижней и верхней) через наклоны критических линий определены значения параметра Кричевского для системы вода+н-гексан вблизи КТ чистого растворителя. Полученные значения параметра Кричевского были использованы для расчета наиболее важных термодинамических $(\bar{V}_2^\infty, \bar{H}_2^\infty, B_{12})$ и структурных $(N_{exc}^\infty, C_{12}, H_{12})$ свойств бинарной системы вода+н-гексан вблизи КТ, которые имеют большое значение для изучения природы межмолекулярных взаимодействий между растворителем и растворяемым веществом.

Впервые в настоящей работе для системы вода+н-гексан на основе прямых измерений мольных объемов вдоль критической изотермы-изобары чистого растворителя определены значения асимптотического критического

показателя (ε) и асимптотической критической амплитуды (V_0), описывающих поведение мольного объема или парциального мольного объема. Как показали экспериментальные исследования данной работы, значение универсального критического индекса хорошо согласуется с предсказанием теории скейлинга.

В этой же главе приводится анализ изоморфного околокритического поведения термодинамических (C_{VX}, C_{PX}, K_{TX}) свойств бинарной системы вода+n-гексан. Для исследования критического поведения слабо (C_{VX}) и сильно (K_{TX}, C_{PX}) сингулярных термодинамических свойств системы вода+n-гексан была использована концепция эффективного критического индекса. Рассчитанные значения эффективных критических индексов для слабо и сильно сингулярных свойств плавно изменяются от классических значений к скейлинговым при приближении к критической точке (т.е. от классической области, где применима теория Ландау, к скейлинговой области, где применима теория масштабной инвариантности).

В **заключении** сформулированы основные выводы и результаты диссертационной работы.

Структура, объем и основное содержание диссертационной работы соответствуют требованиям, предъявляемым к научным квалификационным трудам.

Соответствие автореферата диссертации ее содержанию

Автореферат диссертации в полном объеме соответствует содержанию диссертационного исследования.

Содержание диссертации соответствует заявленной специальности 01.14.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника, а именно 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 в различных агрегатных состояниях».

Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Уверенность основывается на том, что диссертационная работа выполнена в научном коллективе, который давно и успешно занимается исследованием теплофизических свойств многокомпонентных систем. В диссертационной работе использованы хорошо проверенные методы измерений, и проведены контрольные исследования с веществами, для которых имеются надежные экспериментальные данные.

Результаты диссертации апробированы на 19 престижных Международных и всероссийских конференциях и достаточно полно отражены в научных публикациях автора, в том числе 7 статьях в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК Минобрнауки РФ, 5 статьях в зарубежных журналах, 2 статьях в других рецензируемых изданиях.

3. Теоретическая и практическая значимость полученных результатов

Полученные в диссертационной работе новые результаты экспериментальных и теоретических исследований термодинамических свойств системы вода+n-гексан имеют важное значение для понимания физической природы термодинамического поведения бесконечно разбавленных систем вблизи критической точки одного из компонентов, что позволяет управлять этими свойствами путем варьирования концентрации системы. Знания о взаимной растворимости воды и углеводорода необходимы при проектировании очистных сооружений (содержание воды в углеводороде может вызвать коррозию); представляют большой интерес для усовершенствования технологии газонефтедобычи (повышение нефтеотдачи пласта), защиты окружающей среды (удаление углеводородов из отработанной воды). Для разработки и контроля систем сверхкритической флюидной экстракции необходимы сведения о термодинамических свойствах чистых компонентов и систем, а также глубокое понимание на молекулярном уровне механизмов, лежащих в основе повышения сверхкритической растворимости. Следовательно, важно изучение параметра Кричевского, который определяет взаимодействие растворенного вещества и растворителя на молекулярном уровне и микроскопическую структуру растворов вблизи критической точки, что позволяет рассчитать свойства системы, зная свойства чистого растворителя.

Научная новизна полученных результатов:

1. Получены новые экспериментальные данные о $PVTx$ -свойствах системы вода+n-гексан в широком интервале температур, давлений и концентраций, включая линии фазовых переходов Ж-Ж-Г, Ж-Г, нижней и верхней критических линий. Экспериментально исследована полная фазовая диаграмма системы вода+n-гексан и ее особенности вблизи нижней и верхней критических линий.

2. Впервые экспериментально обнаружены особенности фазовых переходов при изохорическом нагревании системы вода+n-гексан вдоль жидких, паровых и близкритических изохор: переход из трехфазного состояния (Ж-Ж-Г) в двухфазное (Ж-Г), из двухфазного (Ж-Г) в однофазное (Ж или Г в зависимости от степени заполнения пьезометра) для разных концентраций. Для всех этих переходов определены значения температуры T_s , давления P_s и плотности ρ_s (кривые фазовых переходов). На основе полученных результатов определены критические параметры $T_c(x)$, $P_c(x)$, $\rho_c(x)$, как функции концентрации (верхней и нижней критических линий).

3. Впервые для системы вода+n-гексан на основе прямых P - x -измерений вдоль критической изотермы-изохоры чистого растворителя (н-гексана или воды) определены значения параметра Кричевского ((10,5±2) МПа, когда н-гексан – растворитель, и (158,5±40) МПа, когда вода – растворитель).

4. На основе полученных данных о параметре Кривежского и свойств чистого растворителя (воды и н-гексана) рассчитаны термодинамические ($\bar{V}_2^\infty, \bar{H}_2^\infty, B_{12}$) и структурные ($N_{exc}^\infty, C_{12}, H_{12}$) свойства исследуемой системы вблизи КТ чистого растворителя.

5. На основе данных верхней критической линии определены значения характеристических параметров (K_1, K_2), приведенных характеристических температур (τ_1, τ_2) и разностей плотностей ($\Delta\rho_1, \Delta\rho_2$), определяющих области границ фишеровской перенормировки критических поведений слабо (C_{vx}) и сильно (K_{Tx}, C_{Px}) сингулярных термодинамических свойств системы вода+н-гексан.

6. Впервые для системы вода+н-гексан из прямых $PVTx$ -измерений вдоль критической изотермы-изобары чистого растворителя рассчитано значение асимптотического показателя $\varepsilon=0,216$ парциального мольного объема растворенного вещества. Сделан вывод, что асимптотическое поведение V_m подчиняется скейлинговым законам.

7. Рассчитаны эффективные критические индексы изохорной теплоемкости и изотермической сжимаемости системы вода+н-гексан. Показано, что значения эффективных критических индексов ($\gamma_{eff}, \alpha_{eff}$) плавно изменяются от классических значений ($\alpha_{eff}=0$ и $\gamma_{eff}=1,0$) к скейлинговым ($\alpha_{eff}=0,112$ и $\gamma_{eff}=1,24$) при приближении к критической точке (т.е. от классической области, где применима теория Ландау, к скейлинговой области, где применима теория масштабной инвариантности).

4. Замечания по диссертационной работе:

1) Из материалов диссертации не совсем понятно различие фазовых переходов жидкость-жидкость и жидкость-газ.

2) Работа существенно выиграла бы, если бы при рассмотрении состояния изучаемой бинарной системы были бы привлечены химические потенциалы, как энергия Гиббса, поведение которых в условиях фазовых переходов представляет особый интерес.

3) В данной работе исследована только система вода+н-гексан. В связи с этим, определенный интерес представляет проведение сравнительных исследований других систем вода+углеводород.

Следует отметить, что указанные недостатки не затрагивают основные положения диссертационной работы, выносимые на защиту, и не снижают научно-практическую значимость проделанной автором большой и интересной работы.

5. Заключение

Диссертация Ораковой С.М. «Фазовые переходы и критические явления в системе вода+н-гексан» выполнена на высоком уровне и представляет законченное научное исследование в области теплофизики, в ходе которого получены новые экспериментальные $PVTx$ -свойства бинарной системы

вода+n-гексан и проведен глубокий теоретический анализ полученных данных.

Диссертационная работа полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор, Оракова Садия Магомедалиевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника.

Отзыв рассмотрен на заседании кафедры физики ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический университет», протокол № 2 от 07.09. 2018 г.

д.х.н., профессор кафедры физики
ФГБОУ ВО «ПГТУ»

Ю.Б. Грунин

к.физ.-мат.н., зав. кафедры физики
ФГБОУ ВО «ПГТУ»

А.С. Масленников

Секретарь

Л.В. Целищева

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Поволжский государственный технологический университет»

424000, Республика Марий Эл,
г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, д. 3
Номер телефона: (8362) 45-53-44
E-mail: info@volgatech.net
Сайт: <https://www.volgatech.net/>

ЗАВЕРЯЮ:
Начальник управления кадров
и документооборота
Поволжского государственного
технологического университета



специально по кадров
Ю.Б. Грунин
07.09.2018

СВЕДЕНИЯ О ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

по диссертационной работе Ораковой Садии Магомедалиевны на тему
«Фазовые переходы и критические явления в системе вода⁺-н-гексан» на
соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности
01.04.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

№	Полное наименование организации, почтовый адрес (индекс, город, улица, дом), телефон, адрес электронной почты	Фамилия, Имя, Отчество, ученая степень, ученое звание авторов отзыва, 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
	<p style="text-align: center;">Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Поволжский государственный технологический университет»</p> <p>424000, Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, д. 3 Номер телефона: (8362) 45-53-44 E-mail: info@volgatech.net Сайт: https://www.volgatech.net/</p>	<p style="text-align: center;">Грунин Юрий Борисович, доктор химических наук, профессор, кафедры физики</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Grunin, Y.B. Dispersion Peculiarities of Crystalline Cellulose Upon its Moistening / Y.B. Grunin, L.Y. Grunin, L.S. Galbraikh, N.N. Sheveleva, D.S. Masas // <i>Fibre Chemistry</i>. – 2018, Vol. 49, Iss. 5. – P. 321-326. 2. Grunin, Y.B. An NMR relaxation and spin diffusion study of cellulose structure during water adsorption / Y.B. Grunin, L.Y. Grunin, E.A. Nikolskaya, N.N. Sheveleva, I.A. Nikolaev // <i>Biophysics</i>. – 2017, Vol. 62, № 2. – P. 198-206. 3. Grunin, Y.B. The character of changes in the cellulose supramolecular structure during hydration / Y.B. Grunin, L.Y. Grunin, N.N. Sheveleva, D.S. Masas, S.V. Fedosov, V.G. Kotlov // <i>Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstilnoi Promyshlennosti</i>. – 2017, January (2). – P. 233-236. 4. Structure and Sorption Characteristics of Nanocrystallites of Chitosan / Y.B. Grunin, L.S. Galbraikh, S.V. Levitin, D.S. Masas // <i>Fibre Chemistry</i>. – 2016. – Vol. 48, Iss 4 – P. 292-297 5. Grunin, Y.B. Proton magnetic relaxation study of the thermodynamic characteristics of water adsorbed by cellulose fibers / Y.B. Grunin, L.Y. Grunin, D.S. Masas, V.I. Talantsev, N.N. Sheveleva // <i>Russian Journal of Physical Chemistry A</i>. – 2016, Vol. 90, No. 11. – P.2249–2253. 6. Grunin, Y.B. Supramolecular reorganizations in cellulose during hydration / Y.B. Grunin, L.Y. Grunin, V.I. Talantsev, D.S. Masas, E.A. Nikolskaya // <i>Biophysics</i>, 2015. – V. 60, № 1. – P. 43-52.

		<p>7. Grunin, L.Yu. Features of the structural organization and sorption properties of cellulose / L.Y. Grunin, Y.B. Grunin, V.I. Talantsev, D.S. Masas, E.A. Nikolskaya // Polymer Science. Series A, 2015. – Vol. 57, Iss. 1. – P.43-51.</p> <p>8. Levitin, S.V. Supramolecular Structure of Chitosan Acid-Hydrolysis Products / S.V. Levitin, L.S. Galbraikh, Yu.B. Grunin, D.S. Masas // Fibre Chemistry, 2014. – Vol. 46, Iss. 3. – P.147-150.</p> <p>9. Грунина, Т.Ю. Анализ влияния низкотемпературного воздействия на надмолекулярную структуру и адсорбционные свойства целлюлозы / Т.Ю. Грунина, Д.С. Масас, Н.Н. Шевелева, В.И. Таланцев, Ю.Б. Грунин // Бутлеровские сообщения, 2015. – Т.44, №12. – С.36-42.</p> <p>10. Грунина, Т.Ю. Анализ и сравнительная характеристика изотерм сорбции различных целлюлоз / Т.Ю. Грунина, Л.Ю. Грунин, Н.Н. Шевелева, Д.С. Масас // Бутлеровские сообщения, 2015. – Т.44, №12. – С.43-47.</p> <p>11. Грунин, Ю.Б. Возможности изучения состояния системы “целлюлозы-вода” методом ЯМР / Ю.Б. Грунин, Т.Ю. Грунина, В.И. Таланцев, Д.С. Масас, Н.Ф. Тимербаев, Э.Р. Хайруллина // Вестник Казанского технологического университета, 2014. – Т.17, №18. – С.34-36.</p> <p>12. Грунин, Ю.Б. Протонная магнитная релаксация воды, адсорбированной на волокнах целлюлозы / Ю.Б. Грунин, Т.Ю. Грунина, В.И. Таланцев, Д.С. Масас, Н.Ф. Тимербаев, Э.Р. Хайруллина // Вестник Казанского технологического университета, 2014. – Т.17, №18. – С.39-41.</p> <p>13. Грунин, Ю.Б. Структура и сорбционные свойства целлюлозы / Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин, В.И. Таланцев, Д.С. Масас, Е.А. Никольская // Бутлеровские сообщения, 2014. – Т.38, №5. – С.23-38.</p> <p>14. Грунин, Ю.Б. Возможности протонной магнитной релаксации при анализе гиббсовской адсорбции воды на растительных полимерах / Ю.Б. Грунин, Л.Ю. Грунин, Д.С. Масас, Е.А. Никольская // Бутлеровские сообщения, 2014. – Т. 39, № 9. – С. 39-45.</p> <p>15. Грунин, Ю.Б. Изучение влияния биологических воздействий на</p>
--	--	---

		характер структурных изменений целлюлозы методом ЯМР 1H-релаксации / Ю.Б. Грунин, В.И. Таланцев, Т.Ю. Грунина // Бутлеровские сообщения, 2014. – Т.39, № 9. – С.46-51.
--	--	--

д.х.н., профессор кафедры физики
ФГБОУ ВО «ПГУ»

Ю.Б. Грунин

проректор по научной работе
ФГБОУ ВО «ПГУ»



Д.В. Иванов