

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной и
инновационной деятельности

ФГБОУ ВО «КНИТУ-КАИ», д.т.н., доц.

Бабушкин В.М.

« 31 »

05

2024 г.

МП

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева - КАИ» на диссертационную работу Фан Куанг Мань на тему «Термодинамические свойства систем и технологические закономерности двухстадийного процесса утилизации промышленного водного стока с рабочими средами в сверхкритическом флюидном состоянии», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.4.6. «Теоретическая и прикладная теплотехника»

Актуальность темы диссертационной работы

Проблема очистки промышленных водных стоков в мире достаточно остра, а ее решение актуально и в настоящем. При этом технологии очистки промышленных водных стоков нередко и даже часто отстают по эффективности от уже зарекомендовавших себя современных подходов. К примеру, такие современные подходы, как сверхкритическая флюидная (СКФ) экстракция и сверхкритическое водное окисление нечистот в СКФ условиях, зарекомендовавшие себя как наилучшие из существующих применительно к задаче выделения и уничтожения, и, в частности, особо вредных токсичных соединений, содержащихся, в том числе и в почве, во Вьетнаме до сих пор не рассматривались. Ключевой причиной ограниченного использования сверхкритического флюидного экстракционного процесса в широком спектре технологий, включая связанных с очисткой промышленных водных стоков, как правило, является отсутствие термодинамических и теплофизических свойств

систем, участвующих в обозначенных процессах. Термодинамические свойства для предпочтительного типа фазового поведения (I-II) бинарных систем «растворяемое-экстрагент», крайне важного для сверхкритического флюидного экстракционного процесса, вообще отсутствуют. Как следствие, их исследование представляется важным и актуальным.

Общая характеристика работы

Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения, списка использованной литературы, включающий 139 наименований на 147 страницах, содержит 54 рисунка и 19 таблиц.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, охарактеризована научная новизна и практическая значимость.

В первой главе диссертационной работы представлен обзор воздействия промышленных сточных вод на окружающую среду, приведены современные методы очистки промышленных стоков. Отдельно уделено внимание способам очистки сточных вод, содержащих в себе ценные компоненты для промышленности. В ходе обзора выявлены недостатки существующих методов очистки жидких отходов и извлечения дорогостоящих компонентов из них. В главе показана роль растворимости, проводимой в СКФ условиях, на взаимодействие интенсивных потоков энергии с веществом и на массообменные процессы.

Во второй главе диссертации обсуждена целесообразность использования катализаторов в процессе окисления органических компонентов промышленных водных стоков, осуществляемом в СКФ условиях. Рассмотрены примеры влияния гомогенного и гетерогенного катализа на эффективность окисления в сверхкритических флюидных условиях. Приведены преимущества применения гетерогенного катализа.

В третьей главе диссертации представлены термодинамические основы процесса СКФ экстракционного извлечения ценных органических соединений промышленного водного стока ПАО «Нижнекамскнефтехим». В частности, упор делается на термодинамические условия, обеспечивающие ту или иную степень перемешивания обрабатываемого стока и СКФ экстрагента в обсуждаемом процессе. Речь в данном случае идет о влиянии типов фазовых равновесий. Стоит отметить, что выбор

подходящего растворителя, способного придавать растворенному веществу фазовое поведение типа I или II, и проведение процесса экстракции за пределами бинодали в условиях СКФ может быть ключом к повышению эффективности процесса экстракции с фазовым поведением типа V-VII, где наблюдается прерывистая критическая кривая, область бесконечного перемешивания отсутствует и, следовательно, возникающий меньший контакт фаз, приводит к меньшей растворимости экстрагента. В области сверхкритической жидкости вне бинодали (для бинарных систем с фазовым поведением типа I-II) нет ограничения по смешиваемости растворенного вещества и растворителя, что является дополнительным условием для существенного повышения эффективности процесса СКФ-экстракции.

В четвертой главе диссертационной работы приведено описание экспериментальных установок, предназначенных для исследования термодинамических свойств систем, участвующих в процессе утилизации промышленного водного стока и соответствующих методик.

Пятая глава диссертации посвящена результатам экспериментальных исследований термодинамических свойств и их анализу. Из результатов стоит отметить, что фазово-равновесные составы двух бинарных смесей бензилового спирта с диоксидом углерода и пропаном, полученные диссертантом, согласуются в интервале значений давлений 7–12 МПа $x = 0,3–0,45$ в пределах неопределенности измерений, а смена легколетучей компоненты смеси с диоксида углерода на пропан привела к изменению типа фазового равновесия с V на предпочтительный I-II. Впервые для СКФ области состояния за пределами бинодали для бинарной системы I-II типа фазового поведения показано, что безграничная смешиваемость компонентов не является признаком их полной взаимной растворимости.

Шестая глава диссертации посвящена описанию экспериментального стенда и методики по осуществлению каталитического сверхкритического водного окисления.

Седьмая глава содержит результаты экспериментальных исследований по каталитическому сверхкритическому водному окислению образца промышленного водного стока процесса производства стирола и пропиленоксида на ПАО «Нижекамскнефтехим».

Соответствие автореферата основным положениям диссертации

Автореферат диссертации в полном объёме соответствует содержанию диссертационной работы.

Научная новизна полученных результатов

1. Получены новые экспериментальные данные по фазовому равновесию систем «СО₂– АФ» и «СО₂ – ацетон».
2. Экспериментальные данные по фазовому равновесию систем «СО₂ – бензиловый спирт» и «С₃Н₈ – бензиловый спирт» получены впервые. Установлено изменение типа фазового поведения с V на I-II при замене диоксида углерода на пропан, выступающих в качестве легколетучей компоненты указанных бинарных систем.
3. Экспериментальное исследование растворимости ацетона в СО₂ в СКФ области состояния за пределами бинодали на изолинии с критическим значением концентрации компонентов бинарной системы проведено впервые.
4. Впервые получены экспериментальные данные по «псевдорастворимости» ацетона в диоксиде углерода в СКФ области состояния за пределами бинодали.
5. Получены новые экспериментальные данные по изобарной теплоемкости МФК в широком диапазоне температур и давлений.
6. Экспериментальные данные по влиянию гетерогенных катализаторов различной физико-химической природы на окисляемость органических соединений молибденсодержащего промышленного водного стока в СбКФ и СКФ условиях реализации процесса получены впервые.

Достоверность и обоснованность полученных результатов

Достоверность полученных результатов определяется выполнением диссертационной работы на кафедре с богатым успешным опытом в области измерения теплофизических свойств, использованием в качестве инструментов измерения апробированных экспериментальных установок, реализующих зарекомендовавшие себя методы измерения, а также согласованностью экспериментальных данных с данными, имеющимися в

литературных источниках. Научные и практические результаты апробированы на конференциях и в достаточной степени отражены в публикациях автора, коих насчитывается 8.

Теоретическая и практическая значимость работы

Эмпирические данные по свойствам изученных систем составят базу данных теплофизических и термодинамических свойств веществ, их смесей и материалов. Вышеуказанные данные в сочетании с результатами технологического процесса необходимы на этапах моделирования, оптимизации и масштабирования разрабатываемых технологий очистки промышленных водных стоков. Результаты исследования внедрены в базы данных ОАО «Татнефтехиминвест -холдинг» и предприятия, входящие в него.

Рекомендации по использованию результатов диссертации

Результаты проведенных автором исследований могут быть использованы при разработке промышленных установок по утилизации промышленных водных стоков, в том числе с использованием гетерогенных катализаторов. Рассматриваемая работа является хорошей методологической основой для экспериментального исследования, последующего описания и обобщения результатов различных теплофизических свойств, показанных в тексте диссертационной работы. В целом материал диссертационной работы представляет существенный вклад в теорию и практику сверхкритических флюидных технологий.

Апробация работы

Результаты исследований апробированы на профильных международных и всероссийских конференциях. Результаты диссертации достаточно полно опубликованы в ведущих научных журналах и изданиях. По теме диссертации опубликовано 8 работ, из них: 2 научные статьи в журналах перечня ВАК Минобрнауки России; 1 зарубежная публикация, входящая в Scopus; 1 отечественная публикация, входящая в Scopus.

Соответствие паспорту специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 2.4.6 «Теоретическая и прикладная теплотехника» в части пункта 1 – «Теплофизические свойства чистых веществ и их смесей, включая флюидонасыщенные горные породы, в широкой области параметров состояния; связи между строением веществ и их феноменологическими свойствами; методы расчета термодинамических и переносных свойств в различных агрегатных состояниях», и в части пункта 3 – «Процессы взаимодействия интенсивных потоков энергии с веществом; совместный перенос массы, импульса и энергии в бинарных и многокомпонентных смесях веществ, включая химически реагирующие смеси».

Вопросы и замечания по диссертации

1. Обращает на себя внимание чрезмерная дискретность структуры диссертации. Стоило бы объединить часть глав, уменьшив их количество с текущих семи до трех-четырех.

2. В разделе 4.3 представлено описание экспериментальной установка для исследования растворимости веществ в СКФ средах, а также методика проведения эксперимента. Из описания не ясно, каким образом проводился контроль расхода сверхкритического диоксида углерода в системе. Кроме того, не указано, каким образом учитывалось растворение CO_2 в воде, которая находилась в сепараторе-пробоотборнике (колба 10).

3. В разделе 5.1 представлены результаты исследования фазового равновесия бинарной смеси « CO_2 - ацетон» в сравнении с литературными данными. Результаты бы выглядели более полно, если бы помимо экспериментального исследования было бы представлено и их математическое описание с использованием существующих моделей на основе различных уравнений состояния.

Заключение

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы, являющейся законченной научно-

квалификационной работой, выполненной на высоком научно-техническом уровне.

Диссертационная работа Фан Куанг Мань на тему «Термодинамические свойства систем и технологические закономерности двухстадийного процесса утилизации промышленного водного стока с рабочими средами в сверхкритическом флюидном состоянии» соответствует требованиям предъявляемым ВАК Минобрнауки России пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842 на соискание ученой степени кандидата технических наук, а её автор Фан Куанг Мань заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.4.6. «Теоретическая и прикладная теплотехника».

Диссертационная работа и отзыв на нее обсуждены на расширенном заседании кафедры «Теплотехники и энергетического машиностроения» ФГБОУ ВО «КНИТУ-КАИ», протокол № 15 от 30.05.2024 г.

И.о. заведующего кафедрой
«Теплотехники и энергетического
машиностроения»
ФГБОУ ВО «КНИТУ-КАИ»,
д.т.н., проф.
e-mail: jurij.gortyshov@kai.ru
Тел.: +7 (843) 231-01-50

Гортышов
Юрий Федорович

Профессор кафедры «Теплотехники
и энергетического машиностроения»
ФГБОУ ВО «КНИТУ-КАИ»,
д.т.н., проф.
e-mail: IAPopov@kai.ru
Тел.: +7 (843) 238 55 50

Попов
Игорь Александрович

Подпись
заверяю. Начальник управления
делопроизводства и контроля



«30» мая 2024 г.