

Отзыв

официального оппонента о диссертации Газизуллина Рамиса Рашитовича "Стимулирование реакций фрагментации арен и гетаренов низковольтными электронно-импульсными разрядами в жидкой фазе", представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия (технические науки)

Работа посвящена исследованию возможности применения электрического разряда в жидкости при температуре и давлении окружающей среды для инициирования химических превращений органических компонентов. Электронное возбуждение молекул, возникающее при взаимодействии электрического разряда с органическими веществами, способно вызвать появление компонентов с высокой реакционной активностью (радикалов, ионов, радикал-ионов и пр.), инициирующих протекание множества реакций с участием исходных реагентов или примесей без внесения дополнительных реагентов. На этом основано применение разных физических методов (термообработка, радиолиз, озонлиз, электрофизические и др.) при обезвреживании сточных вод, дезинфекции, а также синтеза продуктов или коллоидных частиц. Новизна предлагаемого в работе подхода, основанного на стимулировании химических реакций воздействием электрических разрядов, определена выбором режима воздействия. Низковольтный импульсный разряд позволяет повысить энергоэффективность процесса за счёт снижения тепловых потерь и уменьшения множества вторичных реакций при периодическом снижении концентрации компонентов с высокой реакционной активностью. Тем же принципам соответствует стремление понизить напряжение источника с увеличением области разряда за счёт дополнительных разрядных промежутков при использовании подвижных электродов. Беглый литературный поиск по базам данных ScienceDirect, ELibrary и ResearchGate позволяет признать возможным, что индуцирование химических реакций низковольтными импульсными разрядами с участием органических соединений проводится *впервые*.

Наличие большого числа работ, где с той же целью использован высоковольтный разряд в режиме тлеющего разряда, дуги, а также импульсном, требует анализа возможных преимуществ предлагаемого подхода. Представляется, что низковольтный импульсный разряд может иметь следующие преимущества перед другими режимами электрического разряда: его реализация

не требует высоковольтного оборудования, предъявляющего повышенные требования к изоляции и безопасности установок; снижение мощности и коэффициента заполнения (или рост скважности) разряда существенно понижает теплотери, Между импульсами реактор успевает охлаждаться, при этом, чем меньше поддерживаемая разность температур между реактором и окружающей средой, тем меньше потери. Другим следствием изменения скважности и понижения средней температуры реактора является меньший набор вторичных реакций между возбужденными частицами). Периодическое понижение концентрации компонентов с высокой реакционной активностью уменьшает вероятность их взаимодействия между собой, соответственно возрастает доля взаимодействий возбужденных частиц с основным компонентом.

Основу работы представляют экспериментальные исследования с использованием специально созданных для реализации предлагаемого метода установок.

Установка с одним разрядным промежутком позволила установить условия и параметры возникновения разряда в жидкости, а также основные закономерности влияния напряжения источника на состав продуктов. В частности показано, что снижение напряжения способствует образованию более простого набора продуктов (таб.3.2) в электронно-индуцированной реакции хлорбензола. При увеличении напряжения в продуктах появляются опасные химические вещества. Для увеличения производительности создана установка, увеличивающая количество зон разряда. Решение основано на использовании дополнительных подвижных электродов, организующих цепочку разрядов между основными электродами. Этот подход показал свою работоспособность и, по-видимому, имеет перспективы при решении описанных во введении химических проблем (утилизации вредных веществ, получении товарных продуктов).

Доказательствами стимулирования химических реакций низковольтными электронно-импульсными разрядами в жидкой фазе служат результаты химического анализа продуктов. В основном использованы хроматографические методы. Приведённые результаты и их анализ позволяют оценить ос-

новые пути превращения исходных компонентов в схематическом виде и влияние условий возбуждения разряда на набор продуктов.

Основные замечания связаны с оценками энергоэффективности предлагаемого метода.

Замечания

1. При оценке эффективности её надо бы считать на моль продукта или обезвреженного вещества, а не на объём обрабатываемой жидкости. Если соответствующие превращения отсутствуют, то при любых затратах энергии энергоэффективность формально будет нулевой. Энергоэффективность метода было бы полезно сравнить с альтернативными методами синтеза целевого продукта либо утилизации обезвреживаемых компонентов.
2. Хотя расчёты носят оценочный характер, к ним тоже есть замечания
 - а) К формулам (3.1)-(3.2). Когда конденсатор разряжается не до конца как показано на рис. 3.1а, 3.13е, 3.14а, оценка энергетического воздействия существенно завышается.
 - б) Объем подвергающегося электрическому разряду вещества ($v=0.25$ мм) является величиной оценочной, но на эту величину должно влиять число разрядных промежутков и форма подвижных электродов.
 - в) К формуле 3.3. Из текста не понятен термин "удельный расход энергии" при пересчёте энергии разряда на моль "обрабатываемого вещества", то ли для всего вещества в реакторе, то ли только находящегося в зоне разряда (но при разряде в разрядном промежутке находится газ, имеющий много меньшую плотность).
 - г) Стр. 87. *"рассчитана среднеквадратичная мощность как произведение среднеквадратичных значений тока и напряжения"* Следует заметить, что среднее значение произведения двух переменных величин не равно произведению их средних (или среднеквадратичных) значений, т.е. для мощности
$$P = \frac{1}{t} \int_0^t U(t) I(t) dt = \langle UI \rangle \neq \langle U \rangle \langle I \rangle, \quad \langle U \rangle = \frac{1}{t} \int_0^t U(t) dt, \quad \langle I \rangle = \frac{1}{t} \int_0^t I(t) dt.$$
 - д) Температура реактора выше, чем окружающей среды, поэтому не учтены потери на теплообмен, в прозрачном реакторе также есть потери на световое

излучение и акустическое. Это пренебрежение допустимо, но заслуживает обсуждения.

3. При использовании подвижных электродов сложно предсказать, какая разность потенциалов реализуется при пробое. Число разрядных промежутков является переменным, оно зависит от числа подвижных электродов, их формы и взаимного расположения во время пробоя. При малом числе разрядных промежутков напряжение может быть существенно выше, чем в опытах без подвижных электродов, при большом - в несколько раз ниже, чем на источнике питания.

Несущественные замечания

- Стр.76. *"Верхнее значение соответствует разряду конденсатора до 0 В, нижнее значение - 20 В"* верхнее значение ниже нижнего

- Часть графиков оформлена без указания наименования осей.

- В методиках эксперимента не упомянут тип/марка используемого источника или источников питания.

- Нет принципиальной и электрической схем установки с подвижными электродами: фотографии её заменить не могут. Без этого трудно объяснить, почему после разряда напряжение и ток меняют полярность.

Заключение

Замечания по оценкам энергетических характеристик процесса ни в коей мере не могут изменить основные результаты и выводы работы, основанные на экспериментальных данных.

Диссертационная работа Газизуллина Рамиса Рашитовича "Стимулирование реакций фрагментации арен и гетаренов низковольтными электронно-импульсными разрядами в жидкой фазе" соответствует требованиям п. 9 "Положения о присуждении ученых степеней", предъявляемым к кандидатским диссертациям. Работа является законченной научно-квалификационной работой, выполненной самостоятельно. Она предлагает решение задачи, имеющей значение для развития физической химии, связанное с развитием альтернативных (не требующих добавления дополнительных реагентов) ме-

тодов инициирования химических превращений с участием элементоорганических веществ.

Цель диссертационной работы можно считать достигнутой: описаны основные направления превращения хлорбензола, полихлорированных бифенилов (ПХБ), тиофена и 3-метил-2-тиофенкарбоксальдегида под действием электрических разрядов в жидкой фазе. Создано несколько вариантов лабораторных установок с разными режимами работы, выполнен анализ продуктов, предложены схемы по которым могут происходить химические превращения.

Работа базируется на экспериментальных данных, полученных автором, на их основе можно утверждать, что у метода низковольтных разрядов в жидкости могут быть преимущества, проявляющиеся в более простом наборе продуктов и, возможно, энергоэффективности. Результаты представляют практический интерес, могут определить направление дальнейших исследований и вполне способны стать основой для разработки новой технологии.

Могу рекомендовать присуждение Газизуллину Рамису Рашитовичу ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия (технические науки).

Официальный оппонент:

Доктор химических наук
(специальность 02.00.04 - Физическая химия, хим. науки),
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
(ИМХ РАН),
ведущий научный сотрудник

23.11.18

В.Б. Федосеев

Подпись, дата

Подпись д.х.н. Федосеева В.Б. заверяю:
Ученый секретарь ИМХ РАН
кандидат химических наук

Подпись, печать



К.Г. Шальнова