

О Т З Ы В

на автореферат диссертации Макаева Сергея Владимировича «Фазовые равновесия в системе $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ при сверхкритических параметрах и подавление кристаллизации солей в гидротермальных проточных системах», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа С.В.Макаева выполнена на весьма актуальную тему, связанную с развитием сверхкритических (СК) технологий. Она посвящена исследованию особенностей фазового поведения многокомпонентных водно-солевых смесей в области критических температур летучих компонентов в статических и проточных условиях.

Цель данной диссертационной работы – исследование процессов гетерогенизации гомогенных гидротермальных флюидов в следующих тройных водно-солевых системах: $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-KCl-H}_2\text{O}$ и $\text{NaF-NaCl-H}_2\text{O}$ и влияние фазовых превращений на условия кристаллизации солей при сверхкритических температурах.

Были получены новые, научно значимые результаты:

- Впервые исследована фазовая диаграмма системы $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ при температурах и давлениях до 150 МПа, в которой двойная подсистема $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ принадлежит к 1-му типу без расслаивания, а подсистема второго типа $\text{BaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ осложнена явлениями расслаивания не только в СК условиях при температурах выше 485°C , но и при температурах вблизи критической точки воды ($380\text{-}385^\circ\text{C}$), т.е. ниже двухфазной флюидной области фл-тв BaCl_2 .
- Впервые показано постепенное превращение несмешивающихся ненасыщенных жидких растворов в газово-жидкие смеси через критические явления ($\text{ж}_1 = \text{ж}_2$ и гомогенные СК флюидные растворы фл) в тройной системе $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ при добавлении NaCl и соответствующем изменении параметров состояния.
- Показано, что температурный коэффициент растворимости (ТКР) BaCl_2 при повышенных температурах ($385\text{-}500^\circ\text{C}$) и равновесном давлении пара существенно изменяется при добавлении сильных электролитов (например, NaCl). В разбавленных растворах NaCl знак ТКР сохраняется отрицательным, но становится положительным при увеличении концентрации электролита (при 2.4 – 3.9 мол % BaCl_2 и 3.3 – 4.2 мол % NaCl), что свидетельствует о перестройке структуры и появлении в растворах расплавоподобной структуры ионных связей.
- Установлено, что при СК условиях наличие солей 2-го типа приводит к образованию солевых пробок в проточных условиях, однако добавление солей 1-го типа вызывает увеличение растворимости солей 2-го типа и их растворение. Так при температурах до 500°C и давлениях пара в проточных условиях впервые показано, что, в исследованных

системах при содержании соли 1-го типа (KCl , K_2CO_3 и $NaCl$) в растворе в 3-9 раз выше содержания соли 2-го типа исчезают солевые пробки, содержащие до 0.25 – 0.28 мол % Na_2SO_4 , K_2SO_4 и NaF .

Выявленные концентрации солей 1-го типа, добавка которых позволяют избежать образования солевых пробок, могут быть рекомендованы для проточных реакторов в системах сверхкритического водного окисления.

О практической и фундаментальной значимости данной диссертационной работы свидетельствует тот факт, что она была выполнена при поддержке трех грантов РФФИ, а также одного гранта Президиума РАН.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пункте 5: изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.

Основное содержание работы опубликовано в 3 статьях в научных журналах, входящих в перечень ВАК и 11 тезисах докладов всероссийских и международных конференций. Можно только выразить сожаление, что из 3 статей, в которых опубликовано содержание диссертации, ни одна не входит в число работ, индексируемых в системах Web of Science или Scopus. Это тем более досадно, что научная значимость полученных результатов вполне позволяла это сделать.

В целом, по актуальности темы, новизне, научной значимости и достоверности полученных результатов, их практической важности, обоснованности сделанных выводов, высокой степени апробации результатов данная диссертационная работа в полной мере соответствует требованиям, предъявляемым ВАК РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор Макаев Сергей Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова, доктор химических наук, профессор

Б.Р.Чурагулов

06.06.2017

