

## ОТЗЫВ

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

Известно, что в гидротермальных технологиях весьма активно используется вода в форме сверхкритического флюида. Поэтому знание особенностей фазового поведения многокомпонентных систем, содержащих воду в форме сверхкритического флюида, является необходимым для развития современной химической промышленности. Смесь  $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  можно вполне обоснованно отнести к указанным системам. Соответственно, диссертационная работа Макаева С.В. является **актуальной**.

Работа посвящена экспериментальному изучению гетерогенных превращений и построению фазовой диаграммы трехкомпонентной смеси  $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ . Исследовались методика и экспериментальная установка, которые нацелены на определение растворимости, давления пара и параметров процессов гетерогенизации. Эти процессы генерируются в сверхкритическом водно-солевом флюиде. В данных процессах присутствуют бинарные смеси 1-го и 2-го типов с компонентами  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ; изучение этих смесей также представляет интерес.

**Научная новизна** работы заключается в исследовании тройной системы  $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  в широком интервале температура и давлений (380-530 °С, 20 - 150 МПа) в статических условиях. Получены новые p-V данные и p-X данные, на основании которых построены диаграммы состояния этой смеси. Изучение фазового поведения данной системы, а также сходных тройных смесей выполнено на первой экспериментальной установке (проточный гидротермальный стенд), где автору удалось показать, как можно подавить кристаллизацию солей 2-го типа, если использовать для этого вариацию концентрации солей 1-го типа. Анализ показал, что именно соли 2-го типа препятствуют целевым процессам сверхкритического водного окисления в известных технологических процессах.

**Практическая значимость** результатов вполне определена конкретными экспериментальными данными по кристаллизации солей 2-го типа ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaF}$ ). В достаточном объеме исследованы граничные условия, которые приводят к закупориванию капилляра в проточной установке. Автор принял активное участие в создании и наладке упомянутой установки. Им получены опытные p-V данные и p-X

данные применительно к водным растворам солей 1 - го типа, включающих компоненты (KCl, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl) и представляющих собой системы (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – KCl – H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – NaCl – H<sub>2</sub>O и NaF – NaCl – H<sub>2</sub>O).

Представляет несомненный интерес освоенный диссертантом метод физико-химического анализа, а именно «метод кривых p-V и p-X». Реализация этого метода успешно осуществлена с помощью второй установки (модифицированный автоклав конструкции М.И. Равича с ртутным затвором). Данный стенд оснащен специальным оборудованием, которое дало возможность получать ряд актуальных результатов. К ним следует отнести:

- а) данные о различных моновариантных превращениях,
- б) данные о растворимости,
- в) данные о давления пара,
- г) параметры процессов гетерогенизации сверхкритического водно - солевого флюида.

Наряду с этим автором:

- 1) построены изотермические сечения (380, 385, 395, 450, 500, 515, 530 °С) диаграммы тройной системы BaCl<sub>2</sub> – NaCl – H<sub>2</sub>O;
- 2) показаны моновариантные кривые растворимости и ряд изобарических сечений;
- 3) определена p-T проекция этой диаграммы.

Указанная эмпирическая информация позволила выявить два способа объединения моновариантных критических кривых  $\Gamma=Ж-TV_{BaCl_2}$  и  $Ж_1=Ж_2-TV_{BaCl_2}$ .

В качестве замечаний к содержанию автореферата можно отметить следующее:

1. Судя по автореферату, в опытах на проточной установке получена экспериментальная кривая, приведенная на рис. 4. При использовании «метода кривых p-V и p-X» автор почему-то не приводит экспериментальных кривых p-V и p-X. Почему автор ограничивается только схематическим изображением изотермы фазовых равновесий (рис. 3)?

2. Судя по автореферату, диссертант не исследовал термические поля как для автоклава со ртутным затвором, так и проточного реактора. Как могут влиять указанные эффекты (градиенты температуры на заданных участках и др.)?

Отмеченные замечания не снижают научную и практическую значимость диссертации Макаева С.В., а достоверность полученных результатов подтверждена публикациями (3 статьи по тематике диссертации в рецензируемых журналах) и выступлениями на конференциях (11 тезисов).

Диссертационная работа Макаева С.В. «Фазовые равновесия в системе  $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  при сверхкритических параметрах и подавление кристаллизации солей в гидротермальных проточных процессах» является научно-квалификационной работой и соответствует требованиям п. 9 и п. 14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор заслуживает присуждения искомой степени по специальности 02.00.04 – физическая химия.

К.т.н., доцент кафедры  
«Инженерная теплофизика»  
ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ»

Е.Е. Устюжанин

2017-06-07

Подпись Е.Е. Устюжанина заверяю

*Зам.* Начальник управления кадров  
ФГБОУ ВО НИУ «МЭИ»



*(Полевая Л.И.)*