



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
**ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИГЕМ РАН)**

Отзыв

официального оппонента на диссертацию

Макаева Сергея Владимировича «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»
по специальности 02.00.04 «физическая химия»

Цель диссертационной работы Макаева С.В. – экспериментальное исследование процессов гетерогенизации гомогенных гидротермальных флюидов в тройных водно-солевых системах и влияние данных фазовых превращений на условия кристаллизации солей при сверхкритических температурах. Начиная с работ Ван дер-Ваальса, все двойные системы с летучим и нелетучим компонентом разделяют на два типа по фазовому поведению. В системах 1-го типа наблюдается рост растворимости нелетучего компонента с температурой в трехфазном равновесии вплоть до температуры плавления, а критическая кривая ($\text{г}=\text{ж}$) соединяет критические точки компонентов и никогда не пересекается с кривой растворимости ($\text{г}-\text{ж}-\text{тв}$). Трехфазная кривая растворимости в системах 2-го ($\text{р}-\text{Q}$) типа характеризуется отрицательным температурным коэффициентом растворимости (ТКР) при температурах около критической точки летучего компонента и заканчивается в конечной критической точке «р» ($\text{г}=\text{ж}-\text{тв}$), где свойства жидкости и пара становятся одинаковы. Если топология фазовых диаграмм двойных систем изучена достаточно полно, то рассмотрение фазовых равновесий в тройных системах весьма далека от завершения. В связи с этим, **целью работы** являлось

исследование тройных водно-солевых систем, образованных двойными водно-солевыми системами разного типа (1 и 2 типов), осложненных явлениями расслаивания.

Водные растворы, применяемые в современных сверхкритических технологиях, представляют собой либо многокомпонентную среду для синтеза, либо реакционный компонент. Однако, целенаправленное исследование менее сложных водно-солевых систем может позволить решить конкретную практическую задачу. Метод сверхкритического водного окисления (СКВО), использующий проточные автоклавные системы для разложения органических соединений не может быть эффективно использован даже при небольших содержаниях солей 2-го типа. При нагревании до сверхкритических параметров соли 2-го типа кристаллизуются с образованием солевых пробок и закупориванием капилляров проточной системы. Поэтому подавление кристаллизации даже малых концентраций солей 2-го типа является весьма **актуальной задачей**. При добавлении солей 1-го типа в эти растворы оказывается, что растворимость солей 2-го типа повышается, и появляется возможность устранить кристаллизацию данной соли.

Диссертация Макаева С.В. представляет собой рукопись, изложенную на 114 страницах печатного текста и содержащую 34 рисунка и 5 таблиц. Структура работы достаточно традиционна, она состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), выводов, списка цитируемой литературы (110 наименований), списка условных обозначений и приложения с табличными данными.

Обзор литературы глубоко проработан, хорошо структурирован. В нем приведена систематика фазовых диаграмм в двойных и тройных системах с рассмотрением примеров диаграмм, связанных с результатами экспериментальных исследований. Рассмотрены особенности фазовых равновесий с участием водных растворов электролитов различной

концентрации и их физико-химические свойства при повышенных параметрах. Большая часть этих данных описывает свойства двойных систем вода-соль, многокомпонентные системы изучены и описаны гораздо хуже, и поэтому, очевидно, что **научная значимость** исследования многокомпонентных систем является высокой. Показано, что различные температурные изменения в равновесиях растворимости и расслаивания характеризуются не только изменением концентраций, но и структурой водных растворов; поэтому особое внимание уделено анализу спектральных свойств растворов разного содержания, свидетельствующий об изменении межмолекулярных взаимодействий в так называемой «переходной области».

Рассказано об особенностях двойной системы $\text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, которая, как известно, является системой 2-го типа с двумя областями расслаивания (одна из них вблизи критической точки воды, а вторая выше второй критической точкой Q).

Диссертант также указывает на некоторые из областей применения сверхкритических технологий и существующие методы экспериментальных исследований.

В экспериментальной части описаны использованные в работе методы, техника эксперимента и принципы работы, а также приведены сведения об использованных гидротермальных реакторах. В процессе выполнения работы диссертантом было проведено исследование 5 тройных водно-солевых систем ($\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$) в статических и в проточных условиях. Следует обратить внимание, что для получения этих экспериментальных результатов использовались гидротермальные установки, которые были модифицированы или созданы с участием диссертанта.

Полученные результаты (глава 3) можно условно разделить на две логически связанные между собой части. В первой части диссертант рассматривает результаты экспериментальных исследований одной тройной

системы ($\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$) в статических (равновесных) условиях, а вторая часть представляет собой обсуждение экспериментальных исследований четырех тройных систем в динамических условиях, которые, строго говоря, не являются равновесными. Тем не менее, обе эти части неразрывно связаны между собой, т.к. обе преследуют одну и ту же цель – изучить поведение сверхкритических флюидов и растворимости твердых фаз в тройных гидротермальных системах, содержащих малорастворимые (при повышенных температурах) соли BaCl_2 , K_2SO_4 и Na_2SO_4 .

Исследование системы $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ в статических условиях при температурах 380-530 °С позволяет установить экспериментальную схему полной фазовой диаграммы, которая демонстрирует новый набор и последовательность фазовых равновесий в тройных системах такого типа. А исследование остальных систем в проточной установке позволяет установить связь между данными о фазовых переходах и практическим использованием водно-солевых систем в промышленности.

Новизна: впервые получены данные о растворимости и критических явлениях в тройной системе $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ и показано, что две моновариантные критические кривые могут либо образовать единую критическую кривую с температурным максимумом в двойной гомогенной критической точке ($\text{г}=\text{ж}-\text{тв}$) \Leftrightarrow ($\text{ж}_1=\text{ж}_2-\text{тв}$), либо завершить эти критические кривые конечными критическими точками и превратить моновариантные равновесия ($\text{г}=\text{ж}_1-\text{ж}_2$) и ($\text{г}-\text{ж}_1=\text{ж}_2$) в трикритическую точку более высокого порядка ($\text{г}=\text{ж}_1=\text{ж}_2$), где исчезают две границы сразу между тремя флюидными фазами.

Экспериментально показан способ устранения пробок из солей 2-го типа (Na_2SO_4 , K_2SO_4 , NaF) в проточных реакторах, который использует повышение растворимости солей 2-го типа в равновесии ($\text{г}-\text{ж}-\text{тв}$) при параметрах вблизи критической точки воды (~374 °С; ~21 МПа) при добавлении солей 1-го типа

(NaCl, KCl, K₂CO₃). Получены зависимости появления солевой пробки и её удаления от состава растворов и от скорости потока.

Наиболее интересными и важными результатами диссертационной работы являются, на мой взгляд, следующие:

1) Исследование тройной системы BaCl₂ – NaCl – H₂O и построение фазовой диаграммы для этой системы в широком интервале температур и давлений (380 - 530 °С, 20-100 МПа). Установлено существование двух моновариантных критических кривых (г=ж-тв) и (ж₁=ж₂-тв), начинающихся в одноименных инвариантных точках «р» и Q двойной системы BaCl₂ – H₂O, и показано два возможных варианта их завершения.

2) Для тройной системы показано быстрое как по температуре, так и по концентрации соли 1-го типа NaCl исчезновение «низкотемпературной» области расслаивания, существующей в системе BaCl₂ – H₂O вблизи критической температуры воды (380 - 385 °С).

3) Использование проточной установки позволило подтвердить, что минимальные растворимости солей 2-го типа образуются в критическом равновесии точки «р» (г=ж-тв), тогда как добавление солей 1-го типа повышает растворимость солей 2-го типа и позволяет удалить солевые пробки при сверхкритических параметрах. Очевидно, что использование этих результатов может иметь прямое **практическое применение** в технологии сверхкритического водного окисления.

По тексту работы можно сформулировать следующие замечания:

1) Следует отметить, что защищаемые положения, приведённые в тексте диссертации и автореферате, сформулированы предельно неконкретно: их текст не содержит *утверждений*, которые можно было бы подтвердить или опровергнуть.

1) Обзор литературы, строго говоря, избыточен, т.к., например, приведено описание класса тройных систем 1-1-1, однако в диссертационной работе

системы такого типа не изучались. Фазовые диаграммы однокомпонентных систем достаточно тривиальны и их описание для диссертации не обязательно.

2) Диссертант изготовил и модифицировал несколько гидротермальных установок, поэтому следовало бы уделить большее внимание этому разделу, и, возможно, привести чертежи или фотографии.

3) Рисунки 3.4 и 3.5, на которых приведены проекции изотерм растворимости при различных температурах на треугольник составов системы $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$, трудны для восприятия. Их следовало или разделить на несколько рисунков (для каждой из температур), или выделить точки, соответствующие экспериментально полученным данным, разными цветами или разной формой (квадраты, треугольники, звезды).

Кроме замечаний по тексту работы, к автору возник ряд вопросов:

1) Почему в обзоре литературы не приведены сведения о расчетных методах исследований? Почему не было попыток рассчитать растворимость солей 2-го типа или параметры критической точки «р» (при низких концентрациях солей)?

2) Почему для некоторых двойных и тройных систем приведены концентрации в массовых процентах, а для некоторых — в мольных?

3) Чем обусловлен выбор именно этих тройных систем ($\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$), если они уже изучены? Почему система $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ не исследовалась в проточном режиме?

Приведенные замечания и вопросы носят редакционный и рекомендательный характер, они не затрагивают существа работы и не влияют на общую высокую оценку диссертации.

Считаю, что диссертация Макаева С.В. является законченным, полноценным научным исследованием в области физической химии сверхкритических и гидротермальных систем, в котором впервые исследован

ряд водно-солевых систем и предложено практическое применение полученных экспериментальных данных. Основное содержание диссертационной работы корректно отражено в автореферате и публикациях, а выводы диссертации обоснованы, достоверны и соответствуют полученным экспериментальным данным.

По содержанию, объему диссертационной работы, её научной новизне, актуальности и практической значимости представленная работа соответствует требованиям п. 9 «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, Макаев Сергей Владимирович, заслуживает присуждения искомой степени по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Гл. научный сотр. лаборатории геохимии ИГЕМ РАН,
доктор химических наук, профессор

Н.Н. Акинфиев

29 мая 2017 г.

Подпись проф. Н.Н. Акинфиева заверяю

Зав. канцелярией ИГЕМ РАН

М.Н. Оболенская



Рабочий адрес: 119017 Москва, Старомонетный пер., 35, ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ, ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ «ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ, ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ» РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИГЕМ РАН)

Тел. +7(499)230-82-31; эл. адрес akinfiyev@igem.ru

Сведения об оппоненте

по диссертационной работе 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 процессах**», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Фамилия Имя Отчество	Акинфиев Николай Николаевич
Шифр и наименование специальности, по которой защищена диссертация	04.00.02 - геохимия
Ученая степень и отрасль науки	д.х.н., геохимия
Ученое звание	профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН)
Занимаемая должность	гл. научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119017 Москва, Старомонетный пер., д. 35
Телефон	8-499-230-8231
Адрес электронной почты	akinfiev@igem.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных журналах за последние 5 лет (не более 15 публикаций).	<p>Akinfiev N.N., Plyasunov A.V. On the problems of calculating the solubility of metal oxides in the vapor phase of water. <i>Vestn. Otd. nauk Zemle</i>, 2012, 4, pp. 105-107, NZ9001, doi: 10.2205/2012NZ_ASEMPG</p> <p>Akinfiev N.N., Plyasunov A.V. Steam solubilities of solid MoO_3, ZnO and Cu_2O, calculated on basis of a thermodynamic model. <i>Fluid Phase Equilibria</i>, 2013, v. 338, pp. 232-244.</p> <p>Tagirov B.R., Baranova N.N., Zotov A.V., Akinfiev N.N., Polotnyanko N.A., Shikina N.D., Koroleva L.A., Shvarov Yu.V., Bastrakov E.N. The speciation and transport of palladium in hydrothermal fluids: Experimental modeling and thermodynamic constraints. <i>Geochimica et Cosmochimica Acta</i>, 117 (2013), 348–373.</p> <p>Akinfiev N.N., Plyasunov A. V. Application of the Akinfiev–Diamond equation of state to neutral hydroxides of metalloids (B(OH)_3, Si(OH)_4, As(OH)_3) at infinite dilution in water over a wide range of the state parameters, including steam conditions. <i>Geochimica et Cosmochimica Acta</i> 126 (2014) 338-351.</p> <p>Акинфиев Н.Н., Тагиров Б.Р. Цинк в гидротермальных</p>

	<p>системах: термодинамическое описание гидроксо-, хлоридных и гидросульфидных комплексов. <i>Геохимия</i>, 2014, № 3, с. 214-232 (doi 10.7868/S0016752514030029)</p> <p>Pokrovski G.S., Akinfiev N.N., Borisova A.Y., Zotov A.V., Kouzmanov K. Gold speciation and transport in geological fluids: insights from experiments and physical-chemical modelling. From: Garofalo, P. S., Ridley, J. R. (eds) <i>Gold-Transporting Hydrothermal Fluids in the Earth's Crust</i>. Geological Society, London, Special Publications, 402, pp. 9 – 70, 2014, doi: 10.1144/SP402.4</p> <p>Akinfiev N.N., Plyasunov A.V., Pokrovski G.S. An equation of state for predicting the thermodynamic properties and vapour–liquid partitioning of aqueous Ge(OH)₄ in a wide range of water densities. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 392 (2015) 74-83. (doi:10.1016/j.fluid.2015.02.010)</p> <p>Akinfiev N.N., Majer V., Shvarov Yu.V. Thermodynamic description of H₂S-H₂O-NaCl solutions at temperatures to 573 K and pressures to 40 MPa. <i>Chem. Geol.</i>, 2016, v. 424, 1-11 (http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.01.006)</p> <p>Akinfiev N.N., Zotov A.V. Solubility of chlorargyrite (AgCl(cr./l.)) in water: New experimental data and a predictive model valid for a wide range of temperatures (273–873 K) and water densities (0.01–1 g·cm⁻³). <i>Geochimica et Cosmochimica Acta</i>, 2016, v. 178, 178–194 (10.1016/j.gca.2016.01.027)</p> <p>Прокофьев В. Ю., Акинфиев Н. Н., Селектор С. Л. Смешение газа с водным раствором в гидротермальном рудообразовании (на примере золота). <i>Геохимия</i>, 2016, № 5, с. 427-438. (http://dx.doi.org/10.7868/S0016752516050083)</p> <p>Kokh M.A., Akinfiev N.N., Pokrovski G.S., Salvi S., Guillaume D. The role of carbon dioxide in the transport and fractionation of metals by geological fluids. <i>Geochimica et Cosmochimica Acta</i>, 2017, v. 197, pp. 433–466 (http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2016.11.007)</p>
--	---

Ученый секретарь
 Федерального государственного бюджетного
 учреждения науки Институт геологии
 рудных месторождений, петрографии,
 минералогии и геохимии Российской академии наук
 (ИГЕМ РАН)

Доктор технических наук



(Handwritten signature) Жариков А.В.