

## Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу

**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», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.**

К настоящему времени двухкомпонентные водно-солевые системы трудами химиков и геохимиков изучены много и подробно. Их разделение на два типа по фазовому поведению в широком интервале температур и давлений, так же как и построение схем полных фазовых диаграмм двойных систем разной летучести, является общепринятым. В то же время, гидротермальные системы, содержащие большее число компонентов (3 и более), зачастую более востребованы на практике, а разнообразие и степень изученности принципиальных схем даже тройных диаграмм состояния значительно уступает информации о двойных смесях.

Одной из насущных проблем в настоящее время является загрязнение окружающей среды вредными отходами деятельности человека. Для химического уничтожения отходов в различных областях промышленности применяются разные методы. Одним сравнительно новым методом, является технология сверхкритического водного окисления (СКВО), суть которой состоит в разложении и переработке органических соединений в условиях сверхкритической воды. В случае хлор-, фтор-, сера- и фосфорсодержащих органических веществ в результате СКВО образуются неорганические кислоты, которые необходимо нейтрализовать щелочными растворами из-за их высокой коррозионной активности, особенно в гидротермальных условиях. Сульфаты, карбонаты и фосфаты щелочных металлов, существующие в сточных водах и образующиеся при СКВО, обычно принадлежат ко 2-му типу по фазовому поведению. Поэтому их растворимость при относительно невысоких давлениях крайне низка, что вызывает их кристаллизацию, налипание на стенки и ведет к закупориванию проточных систем СКВО. На практике применяется

несколько методов устранения солевой пробки (создание холодного пристеночного пространства, значительное повышение скорости потока и др.), а в представленной работе рассматривался альтернативный способ – подавление кристаллизации одних солей (2-го типа) добавками других солей (1-го типа). Отработка данного метода, безусловно, имеет непосредственное **практическое значение**. **Актуальной задачей** является также исследование фазовых равновесий при повышенных параметрах состояния и построение новой фазовой диаграммы тройной системы, в которой присутствуют равновесия 1-го и 2-го типов, осложненные несколькими областями расслаивания.

Диссертационная работа Макаева С.В. посвящена исследованию процессов гетерогенизации гомогенных гидротермальных флюидов, образованных при взаимодействии растворов солей разных типов в тройных системах, и изучению условий кристаллизации солей 2-го типа при сверхкритических температурах. В качестве объектов исследования Макаевым С.В. использовался ряд тройных водно-солевых систем в статических и в неравновесных условиях.

Диссертант принимал активное участие при реконструкции и изготовлении ряда гидротермальных установок, что было бы невозможно без освоения техники и методов физико-химических исследований при высоких параметрах состояния. Говоря о **новизне работы**, нельзя не отметить то, что в данной работе впервые исследовано фазовое поведение тройной системы  $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  до высоких температур и давлений (530 °С и 150 МПа). Была построена и представлена к защите новая р-Т-Х фазовая диаграмма тройной системы  $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ , которая интересна тем, что вблизи критической точки воды (при температурах 380 – 385 °С, т.е. ниже температур сверхкритической флюидной области) существуют две необъединяющиеся гетерогенные области. Другой нечасто встречающейся особенностью гидротермальных диаграмм состояния является то, что в этой системе при нагревании насыщенного раствора ( $\Gamma$ -ж-тв $_{\text{BaCl}_2}$ ) и давлении пара при расслаивании образуется вторая жидкая фаза, являющаяся более разбавленной, чем существующий насыщенный жидкий раствор.

В проточной установке, изготовленной диссертантом, исследовались водно-

солевые системы ( $K_2SO_4 - KCl - H_2O$ ,  $K_2SO_4 - K_2CO_3 - H_2O$ ,  $Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$ ,  $NaF - NaCl - H_2O$ ) при относительно низких концентрациях солей (до ~1 % мол). Было показано увеличение растворимости плохо-растворимых солей 2-го типа ( $K_2SO_4$ ,  $NaF$ ,  $Na_2SO_4$ ) при добавке солей 1-го типа ( $KCl$ ,  $K_2CO_3$ ,  $NaCl$ ). Установлены оптимальные добавки количества солей 1-го типа, приводящие к подавлению кристаллизации солей 2-го типа и устранению закупоривания проточной системы.

По тексту диссертации Макаева С.В. возник ряд замечаний:

1. В обзоре литературы автором описаны несколько типов фазовых диаграмм, которые не применялись и не рассматривались в ходе выполнения работы.

2. В работе довольно коротко описано исчезновение «низкотемпературной» области расслаивания, выходящей из системы  $BaCl_2 - H_2O$  в тройную систему и не рассмотрена возможность выхода метастабильной области расслаивания в стабильные равновесия при увеличении числа компонентов (т.е. увеличении числа степеней свободы).

3. Несмотря на кажущуюся очевидность понятия, в работе, тем не менее, нет четкого определения, что подразумевается под «проточными условиями».

4. При описании проточного реактора указаны длины капилляров, но не указаны наружные и внутренние диаметры.

5. Экспериментальные данные при использовании проточной установки показывают, что солевые пробки возникают при концентрациях 0.13 и 0.27 мол.%, давлении пара и температурах, начиная с 400 – 408 °С. Почему не приведены данные по растворимости этих и других солей 2-го типа при этих параметрах?

Приведенные замечания не имеют принципиального значения и не влияют на общую высокую положительную оценку диссертационной работы Макаева С.В.

В заключение необходимо отметить, что успешное выполнение значительного объема сложных экспериментальных исследований при повышенных параметрах состояния в значительной степени связано с активностью автора как инженера-конструктора.

Диссертационная работа Макаева С.В. на тему «Фазовые равновесия в системе  $BaCl_2 - NaCl - H_2O$  при сверхкритических параметрах и подавление кристаллизации

солей в гидротермальных проточных процессах» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на хорошем профессиональном уровне. В процессе исследований автором получены новые экспериментальные факты и закономерности, найдены особенности фазового поведения тройных систем в широком интервале температур, давлений и концентраций раствора. **Полученные результаты** важны как с точки зрения фундаментальной науки, так и с практической стороны, т.к. создают предпосылки широкого применения метода СКВО для очистки сточных вод, загрязненных солями 2-го типа.

Автореферат и публикации полностью отражают основное содержание диссертационной работы, а выводы диссертации вполне обоснованы и соответствуют полученным экспериментальным данным.

По итогам рассмотрения диссертационной работы можно заключить, что по своей актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований 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, безусловно, достоин присуждения искомой степени по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент

и.о. главного научного сотрудника лаборатории радиохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН). Доктор химических наук (02.00.14 - Радиохимия)

29.05.2017

Куляко Юрий Михайлович

Рабочий адрес: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, дом 19, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН). Тел. 8-916-679-47-60; e-mail: [kulyako@geokhi.ru](mailto:kulyako@geokhi.ru)

Подпись Куляко Ю.М. заверяю

Ученый секретарь ГЕОХИ РАН



д. г.-м. н. Коробова Е.М.

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	Куляко Юрий Михайлович
Шифр и наименование специальности, по которой защищена диссертация	02.00.14
Ученая степень и отрасль науки	Д.х.н., радиохимия
Ученое звание	-
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)
Занимаемая должность	И.О. г.н.с.
Почтовый индекс, адрес	119991, г. Москва, ул. Косыгина, дом 19
Телефон	8-916-679-47-60
Адрес электронной почты	<a href="mailto:kulyako@geokhi.ru">kulyako@geokhi.ru</a>
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных журналах за последние 5 лет( не более 15 публикаций).	1.Самсонов М.Д., Трофимов Т.И., Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. Растворение оксидного ядерного топлива в слабокислых растворах нитрата железа(III) и извлечения из него урана с помощью сверхкритического диоксида углерода, содержащего трибутилфосфат. // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2013. Т.8. №2. С.61-67 2. Трофимов Т.И., Самсонов М.Д., Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. Сверхкритическая флюидная экстракция урана и продуктов деления при переработке модельного отработавшего ядерного топлива в слабокислых

растворах нитрата Fe(III) в присутствии трибутилфосфата. // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 2. С. 139-142.

3. М. Д. Самсонов, Т. И. Трофимов, Ю. М. Куляко, С. Е. Винокуров, Д. А. Маликов, Г. Ш. Баторшин, Б. Ф. Мясоедов. Выделение редкоземельных элементов, урана и тория из монацитового концентрата методом сверхкритической флюидной экстракции. // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 4. С. 291–294

4. М. Д. Самсонов, Т. И. Трофимов, Ю. М. Куляко, Д. А. Маликов, Б. Ф. Мясоедов. Сверхкритическая флюидная экстракция редкоземельных элементов, тория и урана из монацитового концентрата и фосфогипса с использованием диоксида углерода, содержащего трибутилфосфат и ди-2-этилгексил фосфорную кислоту. // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2015. т. 10. № 2. С. 40-50

Сведения заверяю

Ученый секретарь **Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)**

Д. Г.-М. Н.



Коробова Е.М.