

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной деятельности
и интеграции с производством

ФГБОУ ВО «Казанский

национальный исследовательский

технологический университет»

д.т.н., профессор

Абдуллин И.А.

«26» мая 2017 г.

Отзыв

ведущей организации 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», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Диссертационная работа С.В. Макаева посвящена изучению проблем физической химии сверхкритических (СК) водно-солевых флюидов путем экспериментального исследования двойных и тройных систем, образованных компонентами разной летучести. В работе рассмотрены общие закономерности и отличительные особенности фазового поведения, возникающие при объединении двух основных типов бинарных фазовых диаграмм; свойства и строение гидротермальных сред; а также проблемы подавления кристаллизации солей в проточном реакторе при очистке вод в процессах сверхкритического водного окисления. В связи с этим диссертационная работа С.В. Макаева, имеющую как научную, так и практическую значимость, несомненно, является **актуальной**.

Диссертационная работа С.В. Макаева состоит из введения, трех основных частей (обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов, списка литературы и приложения. Объем диссертации составляет 114

страниц, она сопровождается 5 таблицами и 34 рисунками. Список использованной литературы включает 110 наименований.

В **введении** обоснована актуальность темы диссертации, цель и задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость работы, представлены основные положения, выносимые на защиту, а также вклад автора.

В **первой главе** (разделы 1.1-1.7) приведен обзор литературы о свойствах систем с компонентами разной летучести (в том числе, водно-солевыми), о фазовых равновесиях в широком интервале параметров состояния и концентраций, включая критические и сверхкритические явления. Цель раздела – кратко охарактеризовать современный уровень представлений о фазовом поведении водно-солевых смесей и их превращений в гидротермальных многокомпонентных системах. Рассмотрены сведения о систематике диаграмм состояния двойных и тройных систем, особенности и разнообразие высокотемпературных равновесий.

Особое внимание обращено на двойные системы 2-го типа, которые при температурах до критической точки летучего компонента (воды) характеризуются газовой-жидкими равновесиями, где растворимость соли понижается с ростом температуры вплоть до 1-й конечной критической точки системы «р» с равновесием $г=ж$ в присутствии твердой фазы ($г=ж-тв$). Выше T_p завершается гетерогенность растворов и существует область СК флюидных равновесий, где при изменении давления происходит непрерывный переход (без появления границы раздела фаз) от сверхкритической газоподобной фазы в сверхкритическую жидкоподобную фазу. Область СК флюидных равновесий завершается в изученных водно-солевых системах 2-й конечной критической точкой Q (с равновесием $ж_1=ж_2-тв$), откуда распространяется в сторону более высоких температурах стабильная область расслаивания жидких фаз ($ж_1-ж_2$). При температурах ниже точки Q предполагается существование метастабильного расслаивания при давлениях ниже гомогенной стабильной поверхности насыщенных флюидов.

В тройных водно-солевых системах с одним летучим компонентом (вода) выделяются три класса (1-1-1, 2-2-1 и 1-2-1), т.к. бинарные солевые системы принадлежат к 1-му типу двойных фазовых диаграмм.

При рассмотрении характерных особенностей фазовых равновесий тройных систем летучий + два нелетучих компонента отмечается эвтектический и эвтонический характер двойных и тройных водно-солевых диаграмм состояния, разнообразие критических и сверхкритических равновесий, а также явлений расслаивания в гидротермальных условиях, в том числе метастабильных равновесий несмесимости жидких фаз, которые становятся стабильными при увеличении числа компонентов.

Надо отметить удачный выбор рассмотренных диаграмм среди изобилия известных водно-солевых для подготовки читателя к изложению материалов исследований автора.

В главе 2 «Экспериментальная часть» приведены сведения о составе и характеристике исходных реагентов и описание использованных автоклавных установок для получения экспериментальных данных в системе $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ в равновесных условиях и в системах $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ в неравновесных условиях.

Для исследования фазовых равновесий в водно-солевых системах использовались модифицированные автоклавы конструкции М.И. Равича с ртутным затвором, позволяющие измерять температуру и давление (до 550 °С и 250 МПа), а также определять изменение рабочего объема путем выпуска ртути при постоянной температуре. Используя экспериментальные данные для системы $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ по изотермическим кривым $p-V$ при разных температурах можно построить изотермические кривые $p-X$. Определяя параметры изломов кривых $p-V$ и $p-X$, диссертанту удалось установить изменения изотерм растворимости, изобары-изотермы ненасыщенных растворов и критические кривые на треугольниках тройной системы, а также $p-T$ проекцию инвариантных и моновариантных критических и некритических равновесий в тройной системе $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$.

Создано две модификации проточной установки, предназначенные для определения параметров образования солевых пробок, возникающих при кристаллизации солей 2-го типа при повышенных температурах и давлениях пара (до 40 МПа).

В Главе 3 проведено обсуждение полученных экспериментальных результатов. В результате исследований высокотемпературных фазовых

равновесий в системе $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при температурах 380 – 530 °С получены 7 изотерм растворимости BaCl_2 в водных растворах NaCl при давлениях до 110 МПа, давлении пара и при равновесиях несмесимости жидких фаз, а так же критические кривые газовой-жидких равновесий ($\text{г}=\text{ж}-\text{тв}$) и расслаиваний ($\text{ж}_1=\text{ж}_2-\text{тв}$) насыщенных растворов BaCl_2 .

По измерениям при давлении пара явления расслаивания завершаются в критической точке ($\text{г}-\text{ж}_1=\text{ж}_2-\text{тв}_{\text{BaCl}_2}$) при концентрациях до 2 % мас. NaCl и температуре 383-385 °С (по результатам экспериментов визуальных наблюдений в кварцевых ампулах). Методом автоклавных измерений в изотермах растворимости BaCl_2 при 385-450 °С в изоконцентратных сечениях растворов NaCl обнаружены максимумы давления пара, соответствующие критическим явлениям ($\text{г}=\text{ж}-\text{тв}$), позволяющие получить моновариантную критическую, начинающуюся в двойной системе $\text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в первой конечной критической точкой «р».

Экспериментальным свидетельством существования второй моновариантной критической кривой расслаивания ($\text{ж}_1=\text{ж}_2-\text{тв}$), которая начинается со второй конечной критической точки Q системы $\text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 485 °С, ~95 МПа и ~35 % мас. BaCl_2 являются измерения расслаивания насыщенных растворов методом кривых $p-V$ при температурах 500 °С.

Действительно, оказывается, что трехфазная кривая растворимости BaCl_2 при 500 °С разделяется на два участка – первый участок ($\text{ж}_1-\text{ж}_2-\text{тв}$) при высоких давлениях ~95.4 МПа и второй участок ($\text{г}-\text{ж}-\text{тв}$) при более низких давлениях, где обнаруживается критическая точка ($\text{г}=\text{ж}-\text{тв}$ в максимуме давления изотермы при 75 МПа). Очевидно, что область составов между трехфазными кривыми ($\text{ж}_1-\text{ж}_2-\text{тв}$) и ($\text{г}-\text{ж}-\text{тв}$) указывает на область двухфазного равновесия ($\text{фл}-\text{тв}$), исчезающую при нагревании до 515 °С, при этом критические явления в насыщенных растворах отсутствуют (см. рис. 3.5 в тексте диссертации). Так как прямое обнаружение критических явлений существующими методами невозможно, набор полученных экспериментально в системе позволяет предположить два варианта завершения фазовой диаграммы при $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.7).

В результате получается новый тип тройной фазовой диаграммы с переходом метастабильной области расслаивания в стабильные равновесия и исчезновением области СК гомогенных флюидных равновесий. Низкотемпературная область

расплаивания в водных растворах BaCl_2 завершается при концентрации около 2 % мас. NaCl и не объединяется с высокотемпературной областью расплаивания, которая связана со 2-й критической точкой Q ($\text{ж}_1=\text{ж}_2\text{-тв}$). **Новизна** обнаружения новой схемы фазовой диаграммы тройной системы очевидна, так же как и **научная значимость** предложенного набора фазовых превращений, обнаруженных не критических и критических гетерогенных равновесий. На практике зачастую требуется увеличение растворимости солей при температурах вблизи критической точки воды, чему способствует понижение параметров явлений расплаивания в системах 2-го типа при введении второго солевого компонента (соли 1-го типа). Это является частным случаем понижения параметров гетерогенных равновесий в тройных водно-солевых системах. Поэтому **практическая значимость** использования гидротермальных растворителей (растворы солей 1-го типа) для устранения образования солевых пробок солями 2-го типа в процессах СКВО несомненна.

Рассматриваемая диссертационная работа не свободна, однако, от некоторых недостатков, которые указаны ниже:

1) последние разделы Главы 1 параграф 1.6 «Применение сверхкритических гидротермальных технологий» и параграф 1.7 «Методы экспериментального исследования высокотемпературных равновесий» выполнены явно неудачно.

Первый раздел предполагает широкую картину современных гидротермальных технологий, в результате рассматриваются не только гидротермальные системы, но и СК углекислые и спиртовые флюиды, тогда как отсутствуют автоклавные гидрометаллургические технологии и методы импрегнации и очистки капилляров. Видимо, имело бы смысл не охватить все гидротермальные технологии, а сосредоточиться на методе СКВО, который связан с диссертационной работой.

Второй раздел много обещает в названии, но даже обращение к «основным проблемам при проведении экспериментов» изложено неконкретно, несистематично и отрывочно. Зачем нужно было, фактически, только упоминать не использованные в работе методы закалки, SFE, RESS, PCA, GAS, радиоактивных индикаторов и проточной установки (Глава 1), и далее неоднократно упоминать

метод кривых p-V-T-X, метод визуального наблюдения в ампулах и метода отбора проб (в главах 1 и 2):

2) Автором были получены весьма интересные экспериментальные результаты о подавлении кристаллизации солей 2-го типа (K_2SO_4 , Na_2SO_4 , NaF) при сверхкритических температурах и добавлении растворов 1-го типа (KCl, K_2CO_3 , NaCl) в области невысоких концентраций и давлений пара. Эти гидротермальные процессы можно оценить методом термодинамических расчетов, почему не было даже попыток таких расчетов?

Тем не менее, приведенные замечания не влияют на общую положительную оценку работы, которая сложилась на основании знакомства с диссертацией и публикациями автора.

Диссертация представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение задачи по получению новых закономерностей по поведению высокотемпературных фазовых равновесий в тройных водно-солевых системах с участием критических явлений, газовой-жидких равновесий и растворимости, а также стабильного и метастабильного расслаивания. Результаты данной работы могут быть использованы в следующих организациях: химический факультет МГУ, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Дагестанский Государственный Университет.

В диссертационной работе С.В. Макаева «Фазовые равновесия в системе $BaCl_2 - NaCl - H_2O$ при сверхкритических параметрах и подавление кристаллизации солей в гидротермальных проточных процессах», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, автором получены новые экспериментальные данные, образующие новую тройную фазовую диаграмму с одним летучим и двумя нелетучими компонентами. Выводы диссертации обоснованы и полностью соответствуют полученным экспериментальным данным.

По своей актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований и практической значимости полученных результатов, представленная работа соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства

Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор достоин присуждения искомой степени по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Материалы диссертации и отзыв на нее были обсуждены на объединенном заседании кафедр «Теоретические основы теплотехники» и «Физической и коллоидной химии», протокол № 9 (каф. ТОТ) от 23 05.2017 г.

Заведующий кафедрой
«Теоретических основ теплотехники»
Казанского национального исследовательского
технологического университета
д.т.н., профессор

Ф.М.Гумеров

Заведующий кафедрой
«Физической и коллоидной химии»
Казанского национального исследовательского
технологического университета
д.х.н., профессор

Ю.Г.Галиметдинов

420015, Россия, г. Казань, ул. К.Маркса, д.68

Тел. 231-42-11

gum@kstu.ru

Подпись *Ф.М. Гумерова,*
Ю.Г. Галиметдинова
удостоверяю.
Ученый секретарь ученого совета
ФГБОУ ВО «КНИТУ»
Э.В. Коновалова
«26» *мая* 2017 г.

