

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.021.02

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской  
Академии Наук по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

Аттестационное дело № \_\_

Решение диссертационного совета от «15» июня 2017 г. протокол № 2

О присуждении Макаеву Сергею Владимировичу, гражданину Российской Федерации,  
ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «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 принята к защите 13 апреля 2017 года, протокол № 1 заседания диссертационного совета Д 002.021.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), Федеральное агентство научных организаций Российской Федерации (ФАНО) (119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31), приказ о создании диссертационного совета № 105/нк от 11 апреля 2012 года.

Соискатель Макаев Сергей Владимирович, 1985 года рождения, в 2008 г. окончил Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова по специальности «Химия». С 2008 по 2011 год Макаев С.В. обучался в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук и завершил обучение по специальности 02.00.04 – физическая химия. С 2011 года по н.в. работает в ИОНХ РАН в должностях лаборанта-исследователя, научного сотрудника, главного технолога.

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской Академии Наук в лаборатории металлокомплексного катализа.

Научный руководитель – Валяшко Владимир Михайлович, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории металлокомплексного катализа ИОНХ РАН.

Официальные оппоненты:

Акинфиев Николай Николаевич, доктор химических наук, профессор, заведующий сектором физической геохимии Лаборатория геохимии имени академика А.Е. Ферсмана Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН)

Куляко Юрий Михайлович, доктор химических наук, и.о. главного научного сотрудника лаборатории радиохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН),

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), в своем положительном заключении, составленном и подписанном заведующим кафедрой «Теоретических основ теплотехники» доктором технических наук Гумеровым Фаридом Мухамедовичем, заведующим кафедрой «Физической и коллоидной химии» доктором химических наук Галяметдиновым Юрием Геннадьевичем и утвержденным проректором по научной деятельности и интеграции с производством ФГБОУ ВО «КНИТУ», доктором технических наук Абдуллиным Илнуром Абдуловичем, указала, что диссертационная работа Макаева Сергея Владимировича по объему и качеству экспериментальной работы, научной и практической значимости результатов и выводов, соответствует п. 9 и п. 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» № 842 от 24.09.2013 и отвечает паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия по актуальности, научной новизне, объему исследований и практической значимости.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается профилем их специализации, близкой к теме диссертации, наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях по теме диссертации, а также широкой возможностью дать объективную оценку всех аспектов диссертационной работы. На автореферат поступило \_\_ положительных отзывов от следующих лиц и организаций:

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Дагестанский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ДГУ»)** (д. т. н., заведующий кафедрой физической химии Абдулагатов Ильмутдин Магомедович) и **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук (Институт физики ДНЦ РАН)** (к. т. н., научный сотрудник лаборатории термодинамики жидкостей и критических явлений Безгомонова Елена Игоревна) - замечания: первое - в автореферате не приведена информация о химической чистоте объектов исследования; второе - из автореферата не понятно, с какой точностью определялись параметры фазового перехода; третье - название диссертационной работы громоздко, много подробностей в названии.

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова)** (д. х. н., профессор химического факультета Зломанов Владимир Павлович) - замечания: первое - следовало бы описать возможное изменение структуры растворов при объяснении температурной зависимости растворимости  $\text{BaCl}_2$ ; второе - недостаточно четко используются термины физико-химического анализа: Р-Т проекция на рис. 7 вместо (Р-Т)х,у -сечение Р-Т-х-у диаграммы, «газ» вместо «пар», когда существует конденсированная фаза.

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова)** (д. х. н., профессор химического факультета Чурагулов Булат Рахметович) - замечаний нет.

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института экспериментальной минералогии Российской академии наук (ИЭМ РАН)** (д. г-м. н., заведующий лабораторией радиоэкологии Котельников Алексей Рэдович) - замечаний нет.

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института экспериментальной минералогии Российской академии наук (ИЭМ РАН)** (к. х. н., с.н.с. лаборатории моделей рудных месторождений Редькин Александр Федорович) - замечаний нет.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский университет "МЭИ" (ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ») (к.т.н., доцент кафедры «Инженерная теплофизика» Устюжанин Евгений Евгеньевич) - замечания: первое - 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)? Второе - 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.)?

В полученных отзывах отмечена новизна, актуальность, теоретическая и практическая значимость результатов диссертационной работы. Отмечен системный подход к изучаемым система и полнота полученных экспериментальных данных. Во всех отзывах отмечен частный характер замечаний, не влияющий на общую высокую оценку диссертационной работы и соответствие диссертационной работы действующим требованиям, предъявляемым к работам такого уровня.

Соискатель имеет 22 опубликованные работы, в том числе 14 работ по теме диссертации, из них 3 статьи, опубликованные в профильных рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и РИНЦ, и входящих в Перечень ВАК. 11 работ опубликованы в материалах всероссийских и международных конференций. В опубликованных работах, в которые диссертант внес ведущий вклад, полностью отражены основные результаты диссертационной работы

(1. **Макаев, С.В.** Исследование явлений солеотложения из гидротермальных растворов в проточном реакторе / **С.В. Макаев**, Т.М. Битохов, К.Г. Кравчук, М.А. Урусова, В.М. Валяшко // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2010. – Т. 5. – N 4. – С. 75-89;

2. Урусова, М.А. Исследование фазовой диаграммы системы  $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  при температурах до 530 °С и давлениях до 150 МПа / М.А. Урусова, **С.В. Макаев**, Е.В. Малеева, Н.С. Иванова, В.М. Валяшко // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2011. – Т. 6. – N 2. – С. 92-113;

3. Систер, В.Г. Возможность получения биодизеля в сверхкритических

условиях / В.Г. Систер, Е.М. Иванникова, А.Е. Гехман, В.М. Валяшко, С.В. Макаев // Альтернативная энергетика и экология. – 2011. – N 11. – С. 46-48.)

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- **построена** диаграмма состояния тройной системы  $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  при температурах 380–530 °С и давлениях до 150 МПа;

- **показано** постепенное превращение газовой-жидких смесей в несмешивающиеся жидкие фазы в условиях некритических ( $\Gamma$ -ж,  $\Gamma$ -ж-тв,  $\text{ж}_1$ - $\text{ж}_2$ ,  $\text{ж}_1$ - $\text{ж}_2$ -тв $_{\text{BaCl}_2}$ ) и критических ( $\Gamma$ =ж,  $\Gamma$ =ж-тв $_{\text{BaCl}_2}$ ,  $\text{ж}_1$ = $\text{ж}_2$ ,  $\text{ж}_1$ = $\text{ж}_2$ -тв $_{\text{BaCl}_2}$ ) равновесий через гомогенные сверхкритические флюидные растворы (фл, фл-тв $_{\text{BaCl}_2}$ ) в тройной системе  $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ ;

- **обнаружено** существенное изменение температурного коэффициента растворимости (ТКР)  $\text{BaCl}_2$  при повышенных температурах (380-500 °С) и равновесном давлении пара при добавлении сильных электролитов (например,  $\text{NaCl}$ );

- **изучены** параметры образования солевых пробок в разбавленных (0.13; 0.27 % мол.) тройных растворах солей 2-го типа ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaF}$ ) в проточном гидротермальном реакторе при сверхкритических (СК) температурах;

- **продемонстрировано**, что введение солей 1-го типа ( $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ) сопровождается повышением растворимости соединений 2-го типа и позволяет использовать проточные автоклавные системы для уничтожения вредных органических отходов в сточных водах методом сверхкритического водного окисления (СКВО).

Теоретическая значимость исследования обоснована получением новой фазовой диаграммы многокомпонентной системы в области до- и сверхкритических температур, которая описывает различные варианты переходов насыщенных и ненасыщенных твердой фазой растворов и развивает метод топологической трансформации.

Применительно к проблематике диссертации:

1) В диссертационной работе по полученным данным о параметрах фазовых переходов впервые построена фазовая диаграмма системы  $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  в широком интервале температур и давлений.

2) Диссертантом результативно (с получением результатов, обладающих

научной новизной) использован ряд экспериментальных методик (метод кривых p-V-T-x, визуального наблюдения в кварцевых ампулах, исследования в проточной установке) для описания фазового поведения тройных систем и построения фазовых диаграмм.

3) Основываясь на полученных данных о фазовых равновесиях в системе  $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ , продемонстрирована применимость фундаментальных принципов топологической трансформации для тройных гидротермальных систем при СК параметрах.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

- изучение тройных фазовых диаграмм, образованных водно-солевыми системами 1-го и 2-го типов при СК температурах, позволило подтвердить **общую закономерность**, обнаруживающую повышение растворимости солей 2-го типа при увеличении ионной силы добавлением солей 1-го типа. Иными словами, растворы электролиты 1-го типа являются «гидротермальными растворителями» для электролитов 2-го типа.

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

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- для экспериментальных работ:

1) Методы p-V-T-x кривых для гидротермальных систем являются классическим примером использования принципов физико-химического анализа, которые многократно проверялись и подтверждались другими методами. Достоверность методов p-V-T-x кривых в водно-солевых системах, фиксирующих параметры фазовых превращений в условиях моновариантных равновесий, никогда не вызывала подозрений, если факт фазового превращения подтвержден. Достоверность данного превращения подтверждается одновременными визуальными наблюдениями, осуществляемыми при более низких параметрах, и инструментальными измерениями в широком интервале параметров состояния.

2) Автоклавные эксперименты в статических и проточных условиях выполнены на современном мировом уровне на поверенных приборах и оборудовании, показана воспроизводимость полученных результатов экспериментов.

**- для теории:**

1) Теоретическая основа работы опирается на общепризнанные фундаментальные подходы, прежде всего на физико-химический анализ, который, в частности, формулируется следующим образом – «образы, существующие на физико-химических диаграммах частных ( $n$ -компонентных) систем, при переходе к общим ( $(n+1)$ -компонентным) системам простираются в область общего состава путем геометрической трансляции».

2) Экспериментальные данные, полученные в диссертационной работе, подтверждают и согласуются с достоверными данными других исследователей, в части, где это сравнение допустимо.

**Личный вклад диссертанта в работу** состоит в участии в проведении основного объема описанных в работе экспериментальных и теоретических исследований, анализе, обработке и интерпретации полученных данных, подготовке и оформлении публикаций. Постановка задач исследования, определение способов их решения, планирование и постановка эксперимента и обсуждение всех полученных результатов происходило при непосредственном участии автора.

Диссертация С.В. Макаева охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается грамотной постановкой целей и задач исследования, логичным и последовательным изложением материала, целостностью и законченностью сформулированных выводов.

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.

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертация Макаева С.В. является **законченной научно-квалификационной работой**, в которой решена важная задача в области физической химии сверхкритических гетерогенных равновесий, связанная с исследованием особенностей фазового поведения многокомпонентных смесей в окрестности критических параметров летучих компонентов в статических и проточных условиях и разработкой способа подавления

кристаллизации солей 2-го типа, препятствующих использованию проточных реакторов для очистки сточных вод в системах сверхкритического водного окисления (СКВО).

Диссертационная работа Сергея Владимировича Макаева соответствует критериям, установленным п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, а ее автор является высококвалифицированным специалистом и заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - «физическая химия».

На заседании от «15» июня 2017 г. диссертационный совет принял решение присудить Макаеву Сергею Владимировичу учёную степень кандидата химических наук.

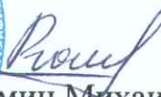
При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 18 человек, из них 9 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 18, против нет, недействительных бюллетеней нет (протокол заседания счетной комиссии № 2 а от 15.06.2017).

Председатель диссертационного совета,  
академик



Новоторцев Владимир Михайлович

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук,



Рюмин Михаил Александрович

«15» июня 2017 г.

