

ОТЗЫВ

официального оппонента Гаркушина Ивана Кирилловича на диссертационную работу Данилиной Вероники Владимировны «Фазовые равновесия, эффекты всаливания – высаливания и экстрактивная кристаллизация солей в тройных системах соль – вода – амин», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Актуальность темы диссертации.

Получение чистых неорганических солей из водных растворов является актуальной задачей, поскольку это важный этап в синтезе материалов различного назначения. Традиционные методы упаривания водных растворов солей часто весьма энергозатратны и не всегда приводят к получению целевого продукта высокого качества. Одним из перспективных современных методов получения промышленных солей является проведение экстрактивной кристаллизации под действием органических растворителей, называемых антирастворителями. Этот метод также перспективен для опреснения морской воды и получения кристаллов высокой чистоты заданного размера, в том числе и биологически активных соединений.

Провести физико-химическое обоснование метода экстрактивной кристаллизации является важной задачей, необходимой для оценки эффективности использования антирастворителя в процессах извлечения солей. Анализ политермических данных по растворимости в тройных системах соль – вода – растворитель может помочь в выборе оптимального температурного режима осаждения соли с учетом дальнейшей регенерации органического компонента и получении целевого продукта требуемого качества с минимальными затратами. Этим вопросам и посвящено данное исследование.

Новизна проведенных исследований и полученных результатов.

Новизна проведенных автором исследований заключается в выявлении закономерностей топологической трансформации фазовых

диаграмм одиннадцати тройных систем соль – вода – амин с изменением температуры, установлении в ряде систем потери всаливающих свойств солей и переход к высаливанию с повышением их концентрации и температуры. Это явление впервые обнаружено для тройных систем с входящей двойной жидкостной системой с НКТР.

Во всех исследованных системах определены составы жидких фаз монотектического состояния при различных температурах. Это позволило установить, какое влияние оказывает распределение компонентов тройной системы соль – вода – антирастворитель между равновесными жидкими фазами монотектики на выход соли при экстрактивной кристаллизации и возможность эффективной регенерации антирастворителя. Получены новые данные по растворимости и фазовым равновесиям в одиннадцати тройных системах соль – вода – амин, из которых девять исследованы впервые. Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений.

Достоверность полученных результатов обусловлена систематическим подходом к изучению фазовых равновесий и критических явлений в многокомпонентных системах в рамках созданного более 70 лет назад профессором Р.В. Мерцлиным известного научного направления на кафедре общей и неорганической химии СГУ, возглавляемого в настоящее время профессором К.К. Ильиным, глубоким анализом и сопоставлением собственных экспериментальных данных и данными, имеющимися в литературе. Высокая степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений обусловлена применением проверенных методов исследования фазовых диаграмм, применяемыми методами и разработанной методологии экспериментального политермического исследования фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя и критических явлений жидкость – жидкость, хорошим

согласованием результатов эксперимента и литературных данных, а также взаимной корреляцией расчетных и экспериментальных данных. Значимость результатов, полученных в диссертации, для науки и практики.

Научная значимость проведенного исследования состоит в том, что основные результаты, заключения и выводы диссертации позволили дать физико-химическое обоснование метода экстрактивной кристаллизации солей из водных растворов на основе исследования и анализа фазовых диаграмм одиннадцати тройных систем соль – вода – амин в широком интервале температур. Выявленные закономерности процессов всаливания и высаливания в указанных системах являются важными для понимания природы этих явлений и развития теории растворов, а также открывают возможность управлять явлением расслаивания, изменяя температурно-концентрационные границы области сосуществования двух жидких фаз.

Практическая значимость полученных результатов состоит в разработке алгоритма исследования тройных систем соль – вода – антирастворитель, позволяющего на основе ограниченного набора экспериментальных данных выбрать оптимальные условия экстрактивной кристаллизации солей и регенерации антирастворителя для повторного использования. Получен обширный справочный материал по фазовым равновесиям и критическим явлениям в одиннадцати тройных системах соль – вода – амин в широком интервале температур, который может быть использован для разработки технологии извлечения ряда солей и выделения аминов из водных растворов методами экстрактивной кристаллизации и высаливания.

Общая характеристика диссертационной работы.

Диссертационная работа В.В. Данилиной построена традиционно: введение, четыре главы (обзор литературы, объекты и методы исследования, две экспериментальные части с обсуждением

результатов), заключение, список литературы (144 наименований) и приложение. Диссертация изложена на 176 страницах, содержит 10 таблиц и 71 рисунок.

Работа хорошо оформлена, изложена достаточно ясно и последовательно. В диссертации приведено большое количество экспериментального материала по растворимости и фазовым состояниям в тройных системах соль — вода — амины, что свидетельствует о ее фундаментальном характере.

Полученные автором результаты соответствуют поставленной цели, опубликованные работы находятся в полном соответствии с содержанием диссертации, содержание автореферата в целом соответствует содержанию диссертационной работы. Тема диссертации, поставленные цель и задачи исследования, использованные теоретические и экспериментальные методы, полученные результаты и сформулированные положения заключения полностью соответствуют заявленной специальности 1.4.4 — Физическая химия.

Материалы диссертационной работы могут быть использованы в научных исследованиях и в лекционных курсах организаций, изучающих фазовые равновесия в многокомпонентных системах ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Пермском научно-исследовательском государственном университете, Башкирском государственном университете, МГУ им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургском государственном университете.

По диссертационной работе имеются следующие замечания.

1. Тройная система нитрат натрия — вода — диизопропиламин была изучена как визуально-политермическим методом в широком интервале температур, так и методом сечений при 25°C. В тексте диссертационной работы следовало бы указать, с какой целью проводили изотермическое исследование?

2. При исследовании фазовых состояний в смесях компонентов тройной системы нитрат натрия – вода – дипропиламин впервые обнаружено всаливающее действие нитрата натрия на водно-органические смеси. Чем можно объяснить отсутствие всаливания этой же солью смесей компонентов двойной системы вода – диизопропиламин?
3. Автором диссертации предложен оригинальный алгоритм исследования тройных систем соль – вода – антирастворитель, позволяющий оптимизировать поиск условий для извлечения солей из растворов. Критерии выбора антирастворителя подробно рассмотрены в разделе 1.1. Есть ли какие-либо ограничения метода экстрактивной кристаллизации или предложенного алгоритма на извлекаемые соли?
4. В пункте 3 предложенного алгоритма предлагается исследовать фазовые равновесия в смесях компонентов минимум трех сечений двух различных типов. Однако не уточняется, все ли типы фазовых переходов необходимо исследовать для достижения оптимального результаты после выполнении алгоритма?
5. В диссертации есть некоторые грамматические и орфографические ошибки .

Несмотря на указанные вопросы и замечания, диссертация Вероники Владимировны Данилиной представляет собой законченную научно-квалификационную работу на актуальную тему. Труды автора хорошо известны научной общественности: они апробированы на 13-ти научных конференциях, 7-ми статьях в рекомендованных ВАК изданиях (из них 4 в библиографических базах данных Web of Science и Scopus) и 18-ти тезисах и материалах докладов. Автор показал себя эрудированным исследователем в области физико-химического анализа многокомпонентных систем. Научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для прогнозирования

