

ОТЗЫВ официального оппонента

Тойкка Александра Матвеевича 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

В диссертационной работе В.В. Данилиной рассматриваются теоретические, расчетные и прикладные аспекты фазовых равновесий сложных многокомпонентных систем, с определенным акцентом на практически важные задачи. Действительно, развитие методов экстракции требует новых фундаментальных взглядов, соответствующего развития теории, пополнения базы данных, оптимизации расчетных подходов. В данном случае особый интерес представляет не просто экстракция, а экстрактивная кристаллизация – метод, востребованность которого, на первый взгляд, очевидна. В то же время, как указано и в самой диссертации, ограниченность применения экстрактивной кристаллизации, связана с недостатком физико-химического обоснования (для практических целей), как метода в целом, так и его деталей. Поэтому диссертационная работа В.В. Данилиной, выполненная на кафедре общей и неорганической химии Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского под руководством доктора химических наук Д.Г. Черкасова, является важным этапом в теории экстрактивной кристаллизации, а также должна быть своего рода «катализатором» для практического внедрения указанного энергосберегающего и эффективного метода. Все вышесказанное обосновывает **актуальность** диссертационного исследования.

Новизна проведенных исследований отражается в следующих результатах:

1. Обнаружены новые закономерности эффектов всаливания-высаливания, в частности, связанные с потерей всаливающих свойств солей при изменении внешних условий (повышение температуры) и концентраций. Соответственно, представлены особенности топологической трансформации фазовых диаграмм.

2. Помимо новых экспериментальных данных о растворимости в 9 тройных системах (всего исследовано 11 систем), представлены закономерности смещения критических точек растворимости (нижней критической точки) в зависимости от природы солей и их концентрации. Эти данные, помимо их теоретической значимости, должны быть включены в современные базы данных о растворимости и критических свойствах.

3. Также отмечу, что научная новизна работы включает ряд методических концепций, для физико-химических исследований, в частности, разработку алгоритма исследования тройных систем соль – вода – антирастворитель определяющего оптимальные условия процесса экстрактивной кристаллизации. Разработан рабочий документ программы Mathcad, позволяющий находить зависимость выхода соли от температуры и концентрации антирастворителя на основе анализа фазовой диаграммы тройной системы соль – вода – антирастворитель. Разработанный подход будет полезен и для разработки ресурсосберегающих технологий.

В целом, подчеркну, что столь детальные исследования фазовых диаграмм тройных систем требуют не только опыта и экспериментального мастерства, но и времени, поэтому развитие базы данных о распадающихся солевых водно-органических системах само по себе следует отнести к научной новизне диссертации В.В. Данилиной.

Научные положения и выводы обоснованы и соответствуют полученным результатам. Их **достоверность** подтверждается использованием комплекса надёжных экспериментальных подходов: газовая хроматография с масс- селективным детектированием, дифференциально-

термический анализ, оптическая микроскопия, лазерная дифракция (для определения размеров частиц), рентгенофская дифракция, рентгенофлуоресцентный анализ. В расчетах использовался программный пакет Mathcad.

Основные результаты представлены в 7 статьях в научных журналах, рекомендованных ВАК. В том числе, в 2 статьях в журнале Journal of Chemical and Engineering Data (в момент публикаций, 2022 год, журнал относился к первому квартилю). Кроме того, результаты апробированы на научных конференциях разного уровня. Публикации в полной мере отражают содержание диссертационной работы и свидетельствуют о высоком уровне апробации.

Теоретическая значимость работы связана с новыми подходами к физико-химическому анализу процессов экстрактивной кристаллизации солей из водных растворов. Эти результаты получены на основе собственных данных о фазовых диаграммах одиннадцати тройных систем соль – вода – амин при политермических условиях. На основе проведенного анализа найдены оптимальные условия для проведения экстрактивной кристаллизации в рассматриваемых системах. Эти результаты имеют не только конкретную направленность (системы соль – вода – амин), но и создают базу для оптимизации процессов экстрактивной кристаллизации в других, не только аналогичных системах. Кроме того, можно отметить достижения в области развития теоретико-расчетных методов и организации эксперимента (алгоритм исследования тройных систем соль – вода – антирастворитель).

Практическую значимость диссертационного исследования, как уже указано, определяет развитие и своего рода инициирование применения метода экстрактивной кристаллизации солей из водных растворов, в том числе для применения в энерго- и ресурсосберегающих технологиях.

Общая характеристика диссертационной работы

Текст диссертации представлен на 215 страницах (основная часть – на 176 стр.), содержит традиционные разделы: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, выводы и приложение. В диссертации 63 таблицы (10 в основном тексте и 53 в Приложении), 71 рисунок и 144 литературных источника. Автореферат, на 22 страницах, содержит 12 рисунков, 2 таблицы; в нем кратко изложены основные разделы диссертации, отражены основные положения, выносимые на защиту.

Тексты диссертации и автореферата достаточно чётко и последовательно, в соответствии с поставленной целью работы, представляют особенности подхода автора к изучению процессов всаливания – высаливания, анализу топологии фазовых диаграмм, разработку алгоритма исследования свойств тройных систем, процессов экстракции. Литературный обзор содержит критический анализ сведений и данных о процессах экстрактивной кристаллизации и смежных вопросах. В экспериментальной части, обсуждении результатов, их теоретическом анализе (материал глав 2-4) представлена практически исчерпывающая информация о примененных методах, процедурах экспериментов, теоретическом анализе и расчетных процедурах. Результаты работы и выводы подтверждают выполнение поставленных задач и достижение сформулированной цели.

Замечания и вопросы:

1. На рис. 3.2. кривая соответствия начинается в точке М, отвечающей показателям преломления жидких фаз монотектики $\ell_1+\ell_2+S$ тройной системы нитрат натрия – вода – диизопропиламин. Эта кривая должна заканчиваться в критической точке К, для которой показатели преломления жидких фаз становятся идентичными. Однако на указанном рисунке кривая обрывается и не заканчивается в критической точке. В тексте диссертации не приводится объяснение этому факту.
2. В тройной системе формиат натрия – вода – дипропиламин при проведении процесса экстрактивной кристаллизации следовало бы

подтвердить состав твердой фазы: выпадает ли именно безводная соль, а не кристаллогидрат?

3. Обнаруженный уникальный факт возникновения трех жидких фаз в тройной системе иодид калия – вода – триэтиламин в узком температурно-концентрационном интервале следовало бы обсудить подробнее. Действительно, в этом случае, если учесть паровую и возможную твердую фазы, реализуется уже пятифазное равновесие, не менее уникальное состояние. Это заслуживает дополнительного обсуждения. Например, рассматривалось ли равновесие с твердой фазой? Не связано ли это с какими-то особенностями природы триэтиламина?
4. В литературном обзоре упоминается о возможности использования экстрактивной кристаллизации для опреснения морской воды. Какая из исследованных систем с хлоридом натрия подходит для этой цели в большей степени и почему?

Приведенные замечания не носят принципиального характера и не влияют на положительную оценку работы в целом.

Выполненная работа относится к следующим пунктам паспорта специальности 1.4.4 – физическая химия по отрасли наук – «Химические науки»: 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов. 12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Тема и содержание автореферата и диссертации свидетельствуют, что автор владеет экспериментальными и теоретическими методами физической химии на уровне, достаточном для выполнения научных исследований, отвечающих степени кандидата химических наук, и соответствуют указанным пунктам паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

На основании изложенного выше можно сделать заключение, что диссертационная работа В.В. Данилиной «Фазовые равновесия, эффекты всаливания – высаливания и экстрактивная кристаллизация солей в тройных

системах соль – вода – амин» по актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности и обоснованности научных положений и выводов соответствует п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении учёных степеней» ВАК, утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., а её автор заслуживает искомой учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 - Физическая химия.

Официальный оппонент, доктор химических наук,
профессор, заведующий кафедрой химической термодинамики и кинетики
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

09.01. 2024 г.

А.М. Тойкка

198504, г. Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, д. 26
Телефон: 8 (812) 4284052

Наименование организации: ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет»

Д.х.н. по специальности 02.00.04 – физическая химия

Адрес электронной почты: a.toikka@spbu.ru

Подпись А.М. Тойкка заверяю:

И.о. начальника
отдела кадров № 3
И.И. Константинова

Текст документа размещен
в открытом доступе
на сайте СПбГУ по адресу
<http://spbu.ru/science/ex.com>



Документ подготовлен
в порядке исполнения
трудовых обязанностей