

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31. Тел. (495) 952-0787, факс (495) 954-1279, E-mail: info@igic.ras.ru

28.12.23 № 12204-1-2115/1154

на № _____ от _____



«Утверждаю»

Директор ИОНХ РАН

Чл.-корр. РАН В.К.Иванов

Отзыв Института общей и неорганической химии Российской Академии Наук о диссертации Данилиной Вероники Владимировны «Фазовые равновесия, эффекты всаливания–высаливания и экстрактивная кристаллизация солей в тройных системах соль – вода – амин» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия

Диссертационная работа Данилиной В.В. посвящена изучению фазовых равновесий, эффектов всаливания-высаливания в тройных системах соль - вода – алифатический амин или пиридин с целью определения оптимальных условий проведения процесса экстрактивной кристаллизации.

Метод экстрактивной кристаллизации характеризуется рядом преимуществ по сравнению с другими методами выделения солей из растворов, в том числе меньшими затратами энергии по сравнению с упариванием, возможностью выделения легко разлагающихся при высоких температурах солей. В тоже время, как справедливо отмечает автор, в литературе почти нет работ, в которых установлены оптимальные условия проведения этого процесса, в том числе не рассматривается влияние природы органического компонента, природы соли, их концентраций, температуры. По этим причинам метод экстрактивной кристаллизации пока не получил широкого промышленного применения.

В диссертации Данилиной В.В. сформулированы конкретные задачи исследования, направленные на разработку физико-химического обоснования процесса экстрактивной кристаллизации. Поэтому тему диссертационной работы следует признать актуальной.

Диссертация изложена на 176 страницах машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения.

Первая глава содержит критический анализ литературы. Детально рассмотрены работы об экстрактивной кристаллизации, явления высаливания и всаливания в водно-солевых и других системах. Сформулированы задачи диссертационного исследования.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования. В третьей главе приводятся результаты экспериментального исследования фазовых равновесий и растворимости в одиннадцати тройных системах соль – вода-амин.

Диссертантом использован целый набор методов исследования, в том числе визуально-политермический метод и метод сечений для изучения фазовых равновесий в системах; метод газовой хроматографии для установления состава жидких фаз; дифференциально-термический, рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный методы анализа для идентификации твердых фаз; методы оптической спектроскопии и лазерной дифракции для установления размера частиц. Хорошая согласованность экспериментальных данных, полученных различными методами свидетельствует о достоверности полученных результатов.

В главе четыре представлены результаты экспериментального исследования экстрактивной кристаллизации в тройных системах соль – вода – амин, алгоритм этого процесса для выявления оптимальных условий его проведения, а также показана возможность управления размерами кристаллов и степенью очистки соли на примере природного хлорида натрия.

Основные результаты диссертационной работы:

- Получены новые данные по растворимости и фазовым равновесиям в одиннадцати тройных системах соль – вода амин, из которых девять исследованы впервые.

- Выявлены закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм изученных тройных систем при изменении температуры. Определены составы жидких фаз монотектического состояния при различных температурах.

- Установлено, что в системах хлорид натрия диизопропиламин – вода, нитрат натрия - диизопропиламин – вода, формиат калия - диизопропиламин – вода, хлорид натрия – дипропиламин – вода, формиат натрия дипропиламин – вода, формиат калия дипропиламин – вода, бромид калия триэтиламин – вода, бромид калия – пиридин – вода - соли обладают только высаливающим действием. В системах нитрат натрия – дипропиламин, - вода, иодид калия – диизопропиламин – вода и иодид калия - триэтиламин – вода соли оказывают всаливающее действие при относительно низкой температуре и концентрации соли. Впервые обнаружено, что с повышением температуры и концентрации соли происходит потеря всаливающих свойств этих солей и переход к высаливанию.

– Найдены зависимости состава раствора, соответствующего критической точке растворимости области расслоения, от температуры в восьми тройных системах соль — вода — амин. Впервые установлено, что соли с всаливающим-высаливающим действием при малом содержании в бинарном растворителе повышают нижнюю критическую температуру растворения (НКТР), а при высоких концентрациях значительно ее понижают.

– Рассчитаны коэффициенты распределения амина между водной и органической фазами монотектического состояния при различной температуре во всех исследованных тройных системах. Показано, что эффект высаливания амина из водных растворов усиливается с повышением температуры.

– Обнаружено влияние концентрации введенного амина на размер кристаллов соли в системе хлорид натрия — вода — дипропиламин и возможность удаления примесей в технических образцах хлорида натрия при экстрактивной кристаллизации.

– Разработан алгоритм исследования тройных систем соль — вода — амин, позволяющий значительно сократить объем экспериментальной работы и находить оптимальные условия проведения процесса экстрактивной кристаллизации солей.

Полученные результаты соответствуют заявленной цели, поставленным задачам и представляют интерес для специалистов, работающих в области экстрактивной кристаллизации, высаливания органических растворителей, опреснения морской воды, в научной и учебной работе в Самарском государственном техническом университете (г. Самара), Московском государственном университете (г. Москва), Башкирском государственном университете (г. Уфа), Казанском государственном техническом университете (г. Казань), Санкт-Петербургском государственном университете (г. Санкт-Петербург).

По диссертации Данилиной В-В, имеются следующие замечания, вопросы и пожелания.

1. В диссертации установлено, что в ряде тройных систем соли обладают только высаливающим действием при всех температурах интервала исследования. В других системах соли оказывают высаливающее действие при относительно низкой температуре и концентрации соли, а с повышением температуры и концентрации этих солей происходит потеря их всаливающих свойств и переход к высаливанию. Эти явления обсуждаются в диссертации (например, на стр. 70, 86, 87). Желательно было бы получить более полную информацию о причинах этого явления.

2. Первая часть п.5 Заключения («Установлено, что при экстрактивной кристаллизации наибольшее влияние на выход соли и возможность эффективной регенерации антирастворителя оказывает распределение компонентов тройной системы соль — вода — антирастворитель между равновесными жидкими фазами монотектического состояния, зависящее от температуры природы соли и амина») по-нашему мнению, следовало бы сформулировать более конкретно.

3. Результаты рентгенофазового анализа (стр. 152) серии образцов, полученных из морской воды, автор описывает, сравнивая текст с штрихдифрактограммами, а не с экспериментально полученными дифрактограммами, что затрудняет понимание эти результатов.

4. В табл. 4.4 в последнем столбце не указано, в каких единицах приводятся значения величин микродеформации.

Сделанные замечания не затрагивают основных положений и выводов диссертации, они носят частный характер.

Оценивая диссертацию Данилиной В.В. в целом, считаем, что диссертантом выполнено фундаментальное исследование растворимости и фазовых равновесий в водно-солевых системах, включающих амины, результаты которого являются физико-химическим обоснованием процесса экстрактивной кристаллизации и безусловно будут способствовать широкому применению этого процесса в промышленности. По теме диссертации опубликовано 25 статей, в том числе 7 статей в рекомендованных ВАК журналах, 18 статей и тезисов в материалах международных и Российских научных конференций.

Автореферат соответствует диссертации.

Диссертация соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия (Раздел 12: «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов»)

Заключение. Диссертация В.В.Данилиной «Фазовые равновесия, эффекты всаливания–высаливания и экстрактивная кристаллизация солей в тройных системах соль – вода – амин» представляет собой законченное фундаментальное исследование, результаты которого имеют большое практическое значение. Диссертация отличается актуальностью темы, новизной и достоверностью экспериментальных результатов, обоснованностью выводов и полностью соответствует всем требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Правительством РФ 24 сентября 2013 г. № 842, п.9-11,13,14, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертация соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия, а ее автор, Данилина Вероника Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация рассмотрена на заседании лаборатории синтеза функциональных результатов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН «20» декабря 2023 г., протокол № 5.

Зав. Лабораторией к.х.н.

А.Е. Баранчиков

Отзыв подготовил

Гл. научн. сотрудник д.х.н., проф.

В.П. Данилов

