

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.392.03,
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО» МИНОБРНАУКИ РОССИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 25.01.2024

О присуждении Данилиной Веронике Владимировне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Фазовые равновесия, эффекты всаливания – высаливания и экстрактивная кристаллизация солей в тройных системах соль – вода – амин» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 20.11.2023 (протокол заседания №23) диссертационным советом 24.2.392.03, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» Минобрнауки России, 410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, утвержден приказом Минобрнауки России № 75-нк от 15 февраля 2013 г., с изменениями согласно приказам № 1339/нк от 29 октября 2015 г. и № 154/нк от 15.02.2022 г.

Соискатель Данилина Вероника Владимировна, 1995 года рождения.

В 2019 году соискатель окончила федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского» (ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского») в 2023 году окончила аспирантуру ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», работает заведующей лабораторией кафедры общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского» Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре общей и неорганической химии ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского» Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, доцент Черкасов Дмитрий Геннадиевич, ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», профессор кафедры общей и неорганической химии.

Официальные оппоненты:

Гаркушин Иван Кириллович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», профессор кафедры общей и неорганической химии,

Тойкка Александр Матвеевич, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», заведующий кафедрой химической термодинамики и кинетики,

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» (г. Москва) в своём положительном заключении, подписанном Даниловым Вячеславом Петровичем, докт. хим. наук, главным научным сотрудником лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, указала, что: «...В диссертации установлено, что в ряде тройных систем соли обладают только высаливающим действием... 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... Желательно было бы получить более полную информацию о причинах этого явления... Первую часть п.5 Заключения ..., по-нашему мнению, следовало бы сформулировать более конкретно... Результаты рентгенофазового анализа (стр. 152) серии образцов, полученных из морской воды, автор описывает, сравнивая текст с штрихдифрактограммами, а не с экспериментальными дифрактограммами, что затрудняет понимание эти результатов... В табл. 4.4 в последнем столбце не указано, в каких единицах приводятся значения величин микродеформации... Считаем, что рассматриваемая диссертационная работа ... отвечает требованиям, установленным п. 9-11, 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней»..., предъявляемым ... к кандидатским диссертациям, а ее автор, Данилина Вероника Владимировна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия...».

На диссертацию и автореферат поступили 7 положительных отзывов из 7 организаций. Отзыв д.х.н., г.н.с. Естественнонаучного института ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» Кудряшовой О.С.: «...В автореферате отсутствует информация о принципе выбора аминов при исследовании тройных систем. В автореферате отсутствуют данные о

чистоте полученных солей. В таблице 2 представлен только выход. В качестве примера хотелось бы увидеть материальный баланс одного из процессов экстрактивной кристаллизации соли. Есть ли возможность получения патентов на разработанные способы получения солей? В автореферате на с.7 написано «...фазовые состояния: гомогенные и насыщенные растворы...». Насыщенные растворы тоже являются гомогенными...». Отзыв д.х.н., зав. сектором компьютерного конструирования материалов ФГБУН «Институт физического материаловедения СО РАН» Луцыка В.И. и д.ф.-м.н., в.н.с. того же института Воробьевой В.П.: «...«Изотермические фазовые диаграммы» (рис. 2) и «изотермы фазовых состояний» (рис. 3-6) на самом деле являются изотермическими разрезами соответствующих фазовых диаграмм при заданной температуре...». Отзыв д.т.н., начальника лаборатории в составе научно-исследовательского отдела ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова» Поповой Е.И.: «...Применение сокращения i- вместо приставки изо-... ..Используются термины «стандартная температура» и «стандартные условия», не являющиеся общепринятыми и не поясненные дополнительно». Отзыв д.х.н., проф. кафедры безопасности жизнедеятельности, экологии и химии ФГБОУ ВО «Ковровская государственная техническая академия им. В.А. Дегтярева» Трифонова К.И. – без замечаний. Отзыв д.х.н., г.н.с. Научного центра лазерных материалов и технологий ФГБУН «Институт общей физики им. А.М. Прохорова» Федорова П.П. – без замечаний. Отзыв д.т.н., проф., директора Института прикладной физики НАН Беларуси Хейфеца М.Л.: «...Отсутствует информация о погрешностях...». Отзыв д.х.н., проф., г.н.с. ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Колкера А.М. – без замечаний.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их компетенцией в области термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов, наличием публикаций по данной тематике.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

изучены фазовые диаграммы 11 тройных систем соль – вода – амин в широком интервале температур, для 8 систем найдены зависимости состава раствора, соответствующего критической точке растворимости области расслоения, от температуры;

проведено физико-химическое обоснование метода экстрактивной кристаллизации солей из водных растворов с возможностью выбора оптимальных условий проведения процесса и предложены способы регенерации аминов из

органической фазы для их повторного использования;

установлено, что соли с всаливающим-высаливающим действием при малом содержании в бинарном растворителе повышают нижнюю критическую температуру растворимости, а при высоких концентрациях понижают;

определены составы жидких фаз монотектики и рассчитаны коэффициенты распределения амина между водной и органической фазами монотектического состояния при различных температурах во всех исследованных тройных системах;

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

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

найденны закономерности топологической трансформации фазовых диаграмм и изучено высаливающее действие соли при всех температурах интервала исследования в тройных системах NaCl (NaNO_3 , HCOOK) – H_2O – $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$, NaCl (HCOONa , HCOOK) – H_2O – $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$, KBr – H_2O – $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$);

установлено, что с повышением температуры и концентрации солей в тройных системах NaNO_3 – H_2O – $(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$, KI – H_2O – $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ и KI – H_2O – $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ происходит потеря их всаливающих свойств и переход к высаливанию;

выявлено, что наибольшее влияние на выход соли при экстрактивной кристаллизации 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.

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

получен обширный справочный материал по фазовым равновесиям, критическим явлениям и растворимости 11 тройных систем соль – вода – амин в широком интервале температур для разработки технологии извлечения солей из водных растворов методом экстрактивной кристаллизации, уменьшения или увеличения взаимной растворимости компонентов двойных жидкостных систем вода – амины, разделения водно-аминных смесей;

создан рабочий документ программы Mathcad, позволяющий находить зависимость выхода соли от температуры и концентрации антирастворителя на основе анализа фазовой диаграммы тройной системы соль – вода – антирастворитель;

разработан алгоритм исследования тройных систем соль – вода – антирастворитель, позволяющий выбрать оптимальные условия экстрактивной кристаллизации солей и регенерации антирастворителя для повторного использования на основе ограниченного набора экспериментальных данных.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ достоверность полученных результатов подтверждается комплексом применяемых методов и разработанной методологией экспериментального изо- и политермического исследования фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя и критических явлений жидкость – жидкость, хорошим согласованием результатов экспериментов с литературными данными, корреляцией результатов расчетов с экспериментальными данными, наличием опубликованных основных положений диссертации в профильных журналах по тематике исследования.

Личный вклад соискателя состоит в постановке задач исследования, планировании, подготовке и проведении экспериментальной работы, обсуждении, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке основных выводов, написании научных статей.

По теме диссертации соискателем опубликовано 25 работ, в том числе 7 статей в рекомендованных ВАК изданиях (из них 4 в библиографических базах данных Web of Science и Scopus), 18 статей и тезисов докладов в материалах международных и российских научных конференций. Во всех работах Данилина В.В. участвовала в постановке задач, проведении эксперимента, обработке и интерпретации полученных результатов, и написании статей и тезисов, подготовке докладов на научных конференциях.

Основные работы:

1. Межуева М.А., Данилина В.В., Курский В.Ф., Черкасов Д.Г. Экстрактивная кристаллизация соли и фазовые равновесия в тройной системе нитрат натрия – вода – дипропиламин // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19. № 4. С. 401–414.
2. Черкасов Д.Г., Калмыкова А.И., Данилина В.В. Политермическое исследование двух- и трехжидкофазных состояний и эффектов всаливания–высаливания в тройной системе иодид калия– вода–триэтиламин // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 8. С. 1156-1164.
3. Черкасов Д.Г., Данилина В.В., Ильин К.К. Фазовые равновесия, критические явления и экстрактивная кристаллизация соли в тройной системе хлорид натрия– вода–диизопропиламин // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 785–793.

4. Cherkasov D.G., Danilina V.V., Il'in K.K. Solubility, Phase Equilibria, and Critical Phenomena in the Ternary $\text{KBr} + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ System from $T = 283.15$ to 363.15 K // J. Chem. Eng. Data. 2022. Vol. 67. No. 2. P. 428- 435.

5. Danilina V.V., Cherkasov D.G., Klimova Y.S., Suvorova N.I., Il'in K.K. Phase Equilibria, Solubility, and Extractive Salt Crystallization in the Ternary Potassium Bromide + Water + Triethylamine System from $T = 273.15$ to 333.15 K // J. Chem. Eng. Data. 2022. Vol. 67. No. 12. P. 3681–3689.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие замечания и вопросы:

Официальный оппонент Гаркушин И.К.: «Тройная система нитрат натрия — вода — диизопропиламин была изучена как визуально-политермическим методом в широком интервале температур, так и методом сечений при 25°C ... Следовало бы указать, с какой целью проводили изотермическое исследование. При исследовании 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? ...Есть ли какие-либо ограничения метода экстрактивной кристаллизации или предложенного алгоритма на извлекаемые соли? В пункте 3 разработанного алгоритма предлагается исследовать фазовые равновесия в смесях компонентов минимум трех сечений двух различных типов. Все ли типы фазовых переходов необходимо исследовать для достижения оптимального результата после выполнении алгоритма? В диссертации есть некоторые грамматические и орфографические ошибки...».

Официальный оппонент Тойкка А.М.: «На рис. 3.2. кривая соответствия начинается в точке М, отвечающей показателям преломления жидких фаз монотектики... Эта кривая должна заканчиваться в критической точке К, для которой показатели преломления жидких фаз становятся идентичными... 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? Факт возникновения трех жидких фаз в тройной системе иодид калия — вода — триэтиламин в узком температурно-концентрационном интервале следовало бы обсудить подробнее... В этом случае, если учесть паровую и возможную твердую фазы, реализуется уже пятифазное равновесие... Рассматривалось ли равновесие с твердой фазой? Не связано ли это с какими-то особенностями природы триэтиламина? В литературном обзоре упоминается о возможности использования экстрактивной

