

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Беловой Екатерины Васильевны «Термодинамические свойства и фазовые равновесия в водно-солевых системах на основе солей цинка для разработки технических жидкостей»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Рукопись изложена на 134 страницах, включая 38 рисунков, 37 таблиц и списка цитируемой литературы из 179 наименований.

Содержание работы представлено в форме: введение, обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов, основные результаты работы, выводы и приложение.

Спектр использования водно-солевых систем в нашей стране с весьма холодным климатом достаточно широк. Главным образом это антиобледенители, противогололедные средства, теплоносители. Особое место среди многочисленных технологических жидкостей занимают жидкости глушения, которые используются для создания противодействия в нефтяной или газовой скважине при выводе ее на ремонтный режим. Существуют разные типы жидкостей глушения, но наиболее перспективными в условиях крайнего севера считаются композиции на основе минеральных солей, эксплуатационные свойства которых должны характеризоваться низкой температурой кристаллизации до -50°C , высокой плотностью и т.д. Использование подобных растворов не должно приводить к коагуляции призабойного пласта. Совершенно очевидно, что

для создания растворов с подобными характеристиками необходимы термодинамические и фазовые исследования вполне определенных многокомпонентных солевых систем. Именно этим определяется **актуальность** диссертационной работа **Беловой Е.В.**, связанной с изучением термодинамических свойств растворов и фазовых равновесий в трехкомпонентных солевых системах на основе хлорида, нитрата и метансульфоната цинка. Кроме этого, научная **значимость** рассматриваемой работы связана и с проблемой формирования банка данных о фазовых диаграммах солевых систем в широком интервале температур и составов. Такого рода справочные издания необходимы специалистам, разрабатывающим рецептуры различных функциональных жидкостей, используемых при отрицательных температурах.

Диссертационная работа может быть охарактеризована как экспериментальная: для решения поставленных задач автором выбраны методы дифференциальной сканирующей калориметрии, изотермической растворимости с анализом влажных остатков по Шренемайкерсу, статический вариант метода давления пара и вибрационный метод измерения плотности. В качестве дополнительных методов были использованы термогравиметрия, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, четко показана практическая ее значимость. Отмечено, что диссертационное исследование выполнено в рамках широкомасштабного проекта химического факультета с Российской компанией АО «ОХК УРАЛХИМ» по разработке рецептур технологических жидкостей. Сформулирована научная новизна работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

Одна из наиболее интересных и важных частей диссертационной работы это «Обзор литературы». Он состоит из пяти разделов, в которых рассмотрены основные технические жидкости на основе водно-солевых

систем, методы изучения фазовых равновесий и термодинамических свойств фаз в водно-солевых системах. Критический анализ известных литературных данных и методик исследований позволил диссертанту справедливо выбрать статический метод Шрейнемакенса для исследования фазовых равновесий систем содержащих хлорид, нитрат цинка и растворимость кристаллогидратов метансульфоната цинка, а динамический только для исследования метансульфоната цинка. Совершенно обосновано Белова Е.В. для измерения активности растворителя и объемных свойств растворов остановилась на вибрационной методике и методике измерения давления насыщенного пара. Разнообразие экспериментальных методов, использованных автором, можно рассматривать как одно из свидетельств его хорошей физико-химической подготовки.

Анализ большого количества оригинальных работ по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам фаз в бинарных системах образованных водой и солями цинка показал некоторую ограниченность данных и необходимость детального изучения системы метансульфонат – вода. Следует отметить, что диссертантом рассмотрены работы начиная с 1894 года. В заключительной части обзора литературы приведен анализ фазовых равновесий и термодинамических свойств трехкомпонентных систем, содержащих соли цинка, и сформулированы задачи для восполнения отсутствующей информации.

Собственным результатам исследований и их обсуждения посвящены главы «Экспериментальная часть» и «Обсуждение результатов», в которых изложена методология исследований и представлены данные по изучению трех трехкомпонентных и одной двухкомпонентной цинк содержащих систем.

В разделах этих глав, тройным системам, содержащим нитрат и хлорид цинка, приведены результаты экспериментального изучения фазовых равновесий в отрицательных областях температур, что является непростой экспериментальной задачей. Что касается систем, содержащих

метансульфонат цинка, то они до постановки данного исследования были практически не изучены. Беловой Е.В. удалось выделить новое соединение, решить его структуру, найти некоторые свойства и построить фрагмент фазовой диаграммы метансульфонат цинка-вода. Эти результаты характеризуют диссертанта, как высокоэрудированного искусного экспериментатора. Необходимо отметить результат, полученный при исследовании плотности растворов этой системы, который связан с определением параметров модели Лалиберте для метансульфонат-иона, с помощью которого можно оценивать плотности растворов, содержащих этот ион.

Из многочисленных результатов наиболее практически значимыми можно считать определение составов водно-солевых растворов в исследованных системах с плотностью выше 1.6г/см^3 и температурой замерзания ниже -20°C , которые могут быть основой жидкостей глушения и заключение о возможной частичной замене хлорида цинка на биodeградируемый метансульфонат до 10-20 масс.% без уменьшения плотности и потери устойчивости жидкой фазы до отрицательных температур.

Достоверность полученных результатов, выводов и рекомендаций, сделанных на их основе, не вызывает сомнений и обусловлена большим объемом исследований, применением комплексного подхода к проведению измерений, обработке результатов и научно-обоснованным выбором методик исследований.

Работа в целом производит впечатление **законченного, фундаментального исследования**, выполненного на современном научном уровне и, несомненно, имеет хорошие научные и прикладные перспективы.

По тексту работы возникают некоторые **вопросы и замечания**:

1. В своей работе автор уделил много внимания, что совершенно справедливо, вопросам плотности и температуры кристаллизации растворов, но совершенно не затронул, даже в обзоре литературы,

вопрос о вязкости и зависимости ее от температуры, хотя это одна из основных характеристик технологических жидкостей глушения.

2. В работе получен новый гидрат метансульфоната цинка, содержание в нем воды оценено тремя разными методами и при этом получены заметные расхождения (от >8-и до 14-и молекул H_2O); хотелось бы в тексте диссертации увидеть объяснение, почему «энтальпийный метод» обработки кривых ДСК дает завышенное значение количества молекул воды в кристаллогидрате и может ли быть уменьшена погрешность такого определения.

3. Для всех исследованных систем диссертант определил значения давления насыщенного пара воды в заметном интервале температур $\sim 30^\circ$, но не стал рассчитывать стандартные энтальпии испарения. Точность экспериментальных данных позволяет это сделать. Жаль, что в работе не определены энергии Гиббса образования кристаллогидратов, по крайней мере, нового $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 12H_2O$.

В тексте диссертационной работы встречаются опечатки, неточности, некоторые рисунки, для лучшего восприятия, можно было бы сделать нагляднее. Отмеченные недостатки касаются отдельных частных моментов и не снижают общей высокой оценки работы, выполненной как фундаментальное исследование, решающее актуальные задачи физической химии, в том числе и прикладного характера. Рассматриваемая диссертация представляет собой законченное исследование, а ее автор является высококвалифицированным специалистом в области химической термодинамики, с большим творческим потенциалом.

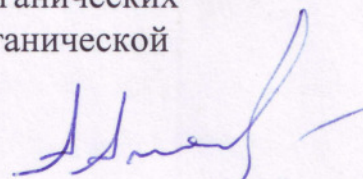
Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Работа прошла удовлетворительную апробацию – 3 доклада на Российских и международных научных конференциях. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в изданиях, индексируемых Scopus и Web of Science (все из перечня топ-25).

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – «Физическая химия» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Белова Екатерина Васильевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Официальный оппонент:

Доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией физических методов
исследования строения и термодинамики неорганических
соединений ФГБУН Института общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)
Алиханян Андрей Сосович



Контактные данные:

Тел.: 8(495)955 48 18, e-mail: alikhana@igic.ras.ru
8(916)810 51 32

23 ноября 2018

Специальность: 02.00.04—физическая химия

Адрес места работы: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31,
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Подпись руки тов. _____

УДОСТОВЕРЯЮ _____

Зав. канцелярией ИОНХ РАН

