

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Грищенко Романа Олеговича «Термодинамические свойства кристаллических фаз, образующихся при получении глинозема методом Байера», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

В процессах металлургических производств образуется значительное количество отходов, содержащих ценные компоненты. Вовлечение в промышленную переработку этих веществ могло бы дать дополнительное количество продукции, снизив экологическую нагрузку и увеличив эффективность производства в целом. Трудности переработки связаны с достаточно сложным и непостоянным фазовым и химическим составом таких отходов и необходимостью проведения довольно значительного объема дорогостоящих комплексных исследований экспериментального характера. В условиях истощения рудных и минеральных запасов, накопления отходов металлургических производств, исчисляемых сотнями миллионов тонн, задача переработки такого сырья представляется крайне важной и перспективной.

Рассматриваемая диссертационная работа представляет собой первые шаги в направлении повышения эффективности и оптимизации производства глинозема методом Байера вовлечением в переработку отхода производства – красного шлама. Предполагается, что основой оптимизации процесса будут служить расчеты равновесного состава многокомпонентных смесей, основанные на изучении термодинамических свойств веществ, участвующих в процессе. Число таких веществ достаточно велико, поэтому на основе литературного анализа для изучения были выбраны четыре ключевых вещества.

Термодинамические свойства этих соединений (гидроалюмината натрия, гидрокальюмита, бескальциевого и кальцийсодержащего канкринитов) фактически не изучены, поэтому **своевременность и практическая значимость** диссертационной работы Грищенко Романа Олеговича «Термодинамические свойства кристаллических фаз, образующихся при получении глинозема методом Байера», в связи с поставленной задачей моделирования не вызывают сомнения. Практическая и фундаментальная значимость подчеркивается поддержкой компании РУСАЛ и грантами РФФИ. В качестве рабочих инструментов для решения задачи изучения термодинамических свойств использованы методы низкотемпературной адиабатической калориметрии, дифференциально-сканирующей калориметрии,

калориметрии растворения; для идентификации фаз использовали комплекс методов физико-химического анализа, включая спектроскопию, рентгенофазовый анализ, потенциометрию, электронную микроскопию и методы термического анализа.

Диссертационная работа может быть охарактеризована как экспериментальная. Ее содержание изложено на 121 странице машинописного текста, содержит 38 рисунков и 28 таблиц. Библиографический список содержит 168 наименований. Рукопись состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы и приложения из 5 таблиц.

Первый раздел содержит **введение**, где показана актуальность темы исследований, поставлена цель, обоснованы методы ее достижения, определены объекты изучения, сформулированы научная новизна и практическая значимость, выделены личный вклад автора и основные положения, выносимые на защиту.

Второй раздел состоит из пяти частей и представляет собой краткий, но вполне исчерпывающий обзор литературы. *Первая часть* - это постадийное описание производства глинозема по методу Байера и его химических аспектов, необходимое для выделения ключевых объектов исследования. Во *второй части* приведен критический обзор сведений по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам веществ, участвующих в процессе Байера, и, в первую очередь, ключевым веществам, включая их кристаллическую структуру и способы получения. В *третьей части* второго раздела представлены методы обработки результатов калориметрических измерений, состоящие из двух групп - калориметрии растворения и измерений теплоемкости. Критический обзор возможных методов обработки данных по теплоемкости заканчивается вполне ожидаемым выводом об отсутствии надежных способов экстраполяции экспериментальных значений теплоемкости и актуальности этой задачи. *Четвертая часть* представляет собой краткий обзор методов оценки абсолютной энтропии, и, наконец, *пятая* содержит выводы по результатам изучения литературы и уточняет задачи диссертационной работы.

Третий раздел является экспериментальной частью, включает методики синтеза ключевых соединений, описание методов диагностики препаратов и методов изучения теплоемкости и энтальпии образования. Завершает раздел описание обработки результатов измерений теплоемкости выбранным видом аппроксимации и расчета погрешностей.

Четвертый раздел содержит экспериментальные результаты и обсуждение синтеза, идентификации и расчета в широком интервале температур термодинамических свойств четырех ключевых фаз в процессе Байера, а также проверку предложенного метода аппроксимации экспериментальной теплоемкости и его использование для оценки абсолютной энтропии по усеченному температурному интервалу.

В пятом разделе представлены выводы диссертационной работы.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что автор на основе аналитического обзора выделил четыре ключевых вещества процесса Байера, затем синтезировал три из них (четвертым объектом служил природный образец), используя как стандартные, так и оригинальные методики, а также уточнил состав и строение этих веществ комплексом методов. Для расчета термодинамических свойств гидроалюмината натрия и гидрокальюмита была измерена теплоемкость методом ДСК. Для измерений C_p канкринитов применена вакуумная адиабатическая калориметрия. Высокотемпературная калориметрия растворения в расплаве использована для определения энтальпии образования бескальциевого канкринита. Рассчитанные термодинамические свойства этих фаз приведены в удобном для дальнейшего использования виде – табличном и аналитическом. И, наконец, показана возможность оценки абсолютной энтропии при 298.15 K на основе аппроксимаций теплоемкости в усеченном температурном интервале комбинацией функций Эйнштейна.

Следует подчеркнуть, что квалификация автора не ограничивается владением экспериментальными навыками синтеза, идентификации и исследования соединений сложного состава, а дополняется хорошим владением математическим аппаратом обработки результатов измерений и получения надежных фундаментальных характеристик веществ. Особенно следует отметить интерес диссертанта к способам обработки результатов калориметрических измерений с целью адекватной экстраполяции в обе стороны температурной шкалы, а также оценке абсолютной энтропии по ограниченному интервалу данных.

Достоверность полученных результатов не подвергается сомнению и подтверждается большим объемом экспериментальных исследований, комплексом использованных физико-химических и аналитических методов, их соответствием там, где это возможно, литературным данным. Каждый раздел диссертации со-

проводятся аналитическими заключениями, а выводы, сделанные автором полностью адекватны представленным результатам экспериментального, расчетного и литературного характера.

В работе удачно сочетается **законченное и целостное фундаментальное** исследование с **прикладным** характером и реальными перспективами формирования нового направления.

Несмотря на очевидные достоинства, по содержанию диссертационной работы имеются следующие вопросы и замечания:

1. В диссертации выполнен подробный анализ процесса Байера и выделено для изучения четыре ключевых вещества. Следовало бы подтвердить их реальную роль количественными характеристиками. Кроме того, проведенный анализ, как кажется, позволяет выделить не только ключевые фазы для каждой стадии, но и второстепенные, изучение которых могло бы помочь уточнению термодинамических моделей. Для изученных веществ характерна некая неопределенность в химической формуле. Была ли она учтена при оценке полученных термодинамических свойств этих фаз?
2. При расчете абсолютной энтропии по усеченным значениям автор получает заниженные значения, причем занижение тем больше, чем меньше температурный интервал. Чем это может быть обусловлено?
3. В табл.2.7 и 9.3 приведены термохимические данные по растворению некоторых соединений в расплаве, однако не указан тип расплава, видимо, подразумевается свинцово-боратный. Также в табл.2.7 в противоположность тексту отсутствуют данные из работы [97]. При описании метода Горбунова расчета абсолютной энтропии следовало бы обратиться к оригинальной работе, а не цитированию, ссылка [127]. В тексте имеются опечатки, например, «...результаты оценки по схеме Латимера [зани] жены...» (стр.87), «...гидрок[а]люмит...» (стр.56 и 72), «...фах...» вместо фаз (стр.18), и в названии раздела 3.3 «Методы измерения термодинамических свойств...» следовало бы использовать «...изучения...» вместо «...измерения...».

Приведенные замечания касаются частных моментов, не затрагивают существа работы и **не ставят под сомнение ее достоверность и корректность выводов**, не снижают высокой оценки квалификации автора и его вклада в развитие хими-

ческой термодинамики, направленного на решение важнейших технологических задач. Диссертация представляет законченное исследование, подтверждающая высокую квалификацию ее автора - Грищенко Романа Олеговича в области физической и неорганической химии, высококлассного специалиста с большим творческим потенциалом.

Опубликованные Р.О.Грищенко по теме диссертации статьи и автореферат адекватно и полно передают основное содержание диссертации. Результаты исследований прошли апробацию на российских и международных конференциях.

По своей актуальности, научной новизне и практической значимости представленная диссертационная работа полностью отвечает требованиям ВАК, установленным в п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. и соответствуют паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия. Автор диссертации Грищенко Роман Олегович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Доктор химических наук,
Ведущий научный сотрудник
ФГБУН «Институт общей и
неорганической химии им.
Н.С.Курнакова Российской
академии наук (ИОНХ РАН)

Гуськов Владимир Николаевич

119991, г. Москва,
Ленинский пр. 31
Тел.:(495)952-57-82
guskov@igic.ras.ru



« 10 » « октября » 2014 г.

Подпись руки тов. Гуськов В.Н.
УДОСТОБЕРЯЮ
Для канцелярии ИОНХ РАН