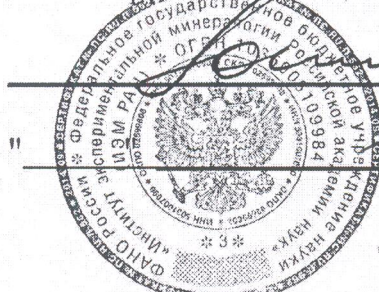


«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГУП Института экспериментальной
минералогии РАН,
член-корреспондент РАН



/ Ю.Б.Шаповалов/

11 июля 2014 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГУП Института
экспериментальной
минералогии РАН

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

Актуальность темы и цель работы

Для эффективного извлечения алюминия из бокситовой руды уже более сотни лет применяется так называемый метод Байера (разработан в 1890г). Метод состоит в обработке бокситов горячим раствором концентрированного гидроксида натрия. Этот метод используется и в настоящее время – несмотря на сильные загрязнения окружающей среды, высокую энерго- и ресурсо- емкость. В последнее время для улучшения эколого- и экономических параметров переработки руд широко используется физико-химическое моделирование процесса. После обработки бокситов по методу Байера остается многотоннажный шлам, который в значительной степени состоит из гидроалюмосиликатов натрия (ГАСН). Если бы удалось вовлечь их в цикл переработки, то эффективность извлечения алюминия существенно возрасла. Для отработки оптимальных параметров процесса извлечения алюминия необходимо применить математическую модель процесса, базирующуюся на информации о поведении минеральных фаз и соединений в щелочных растворах. Для этого необходимо исследование фазового состава шлама и раствора и оценка термодинамических свойств

всех компонентов химических реакций. Довольно сложно провести моделирование процесса Байера – из-за различий в составах исходных бокситовых руд и разнообразия минеральных фаз.

Чем больше число компонентов содержится в системе, тем сложнее ее описать; поэтому для разработки адекватных термодинамических моделей зачастую предпочтительно исследовать ключевые химические реакции. Показано, что термодинамическое моделирование таких реакций в основном сдерживается отсутствием данных о гидроалюмосиликатах натрия и механизму декомпозиции алюминатного раствора. Поэтому актуальность диссертации Р.О. Грищенко, направленной на изучение термодинамических свойств фаз, образующихся по процессу Байера, не вызывает сомнений.

Основные результаты, их научная новизна и практическая значимость.

Несомненным достоинством диссертационной работы И.Л. Иванова является четкая формулировка главной цели, достижению которой подчинены основные разделы работы – синтезу и комплексному физико-химическому исследованию гидроалюмината натрия $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, гидрокальюмита $\alpha\text{-}[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.90}(\text{CO}_3)_{0.05} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и двух канкринитов – синтетического бескальциевого гидроксил-карбонат канкринита состава: $\text{Na}_{8.28}[\text{Al}_{5.93}\text{Si}_{6.07}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{0.93}(\text{OH})_{0.49} \cdot 3.64\text{H}_2\text{O}$ и природного канкринита $\text{Na}_{7.83}\text{Ca}_{0.36}[\text{Al}_{5.55}\text{Si}_{6.45}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{1.2}(\text{OH})_{0.6} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$.

Содержание рецензируемой работы диссертации изложено в 4 главах (частях).

В первой главе (Введение) обосновывается актуальность исследования, намечаются основные цели и задачи работы. Вкратце приводятся данные о научной новизне данного исследования, личного вклада автора и др.

Во второй главе работы проводится обширный обзор литературы, состоящий из трех частей. В первой части описывается сам процесс по циклу Байера. Характеризуется состав исходных материалов, продуктов переработки, фазовый состав, приводятся известные термодинамические данные различных фаз, обосновывается выбор объектов исследования. Во второй части литературного обзора подробно рассматриваются свойства фаз – объектов изучения. В третьей части обзора приведены методы определения термодинамических свойств фаз рассмотрены методы калориметрии растворения в расплаве, дифференциальная сканирующая калориметрия и адиабатическая калориметрия. Описаны методы аппроксимации и экстраполяции термодинамических функций в зависимости от температуры. В четвертой части обзора приведены методы оценки стандартных энтропий – как корреляционных так и аддитивных, рассмотрены недостатки и

преимущества различных методик. Сам обзор представляется достаточно подробным и хорошо иллюстрирующим современное состояние проблемы. В заключении обзора приводится обоснование выбора целей и задач исследования.

В качестве замечаний к главе 2 (Литературному обзору) можно указать следующие:

1) условные обозначения: АК, ГАСН, КР – не очень удачно выбраны (похожи на сокращения: автомат Калашникова (АК); гидроакустическая система наведения (ГАСН); крылатая ракета, крейсер, комбинационное рассеяние (КР)). Они не так часто используются, мб лучше писать полное название...

2) FOM, кремневый модуль – надо расшифровать, что это такое (привести формулы).

3) в табл. 2.3. приведено изменение фазового состава промышленного красного шлама – из таблицы видно резкое уменьшение содержания железосодержащих фаз (в два раза) – на фоне постоянства остальных компонентов. Не приводятся объяснения этому факту. Мб не стоит приводить эту таблицу?

4) раздел посвященный свойствам гидроалюмосиликата натрия (ГАСН). С одной стороны написано, что вопросами стабильности состава и структуры ГАСН много занимались, (похоже, подразумевается что это одна фаза). С другой стороны дальше указывается, что ГАСН – это механическая смесь различных по составу и структуре фаз (канкринита, содалита и пермутита). Существует некоторое смысловое противоречие. Кроме того, написано что «равновесному продукту соответствует формула $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ». Из этой формулы следует, что соотношение $\text{Al}:\text{Si}=2:1.7$; но все вышеперечисленные фазы имеют соотношение $\text{Al}:\text{Si}=2:2$; из них никак нельзя получить смесь с избытком алюминия над кремнием..

В третьей главе описывается собственно экспериментальная часть исследований. Подробно описаны методы синтеза исследуемых соединений. Охарактеризованы исходные материалы, аппаратура для синтеза. Большое внимание уделяется методом изучения фазового и химического состава синтетических фаз. Приводится детальное описание методов термодинамического изучения синтезированных фаз (методами калориметрии растворения, адиабатической и дифференциально-сканирующей калориметрии). Большое внимание уделяется методам математической обработки результатов измерений. Данная глава оставляет очень хорошее впечатление. Эксперименты выполнены на современном уровне, а их результаты отличаются высокой достоверностью.

Замечания к Главе 3.

1) При описании синтеза гидроалюмината натрия, неясно от каких примесей продукты очищаются в спирту – ведь реагентами были только порошок металлического алюминия и раствор гидроксида натрия...

2) Синтез бескальциевого канкринита. Указывается, что идентичность отдельных порций синтеза подтверждалась различными методами. Вопросы следующие: (1) химический состав фаз определялся методом РСМА – но канкринит, особенно мелкие кристаллы, - очень трудный объект для анализа на микрозонде – из-за «рыхлости» структуры очень высок «улет» натрия в точке анализа. При мелких кристаллах (получаемых по методике Буля), очень трудно снимать их расфокусированным зондом, или применять сканирование по поверхности. Поэтому достаточно хорошо можно определить только Al/Si соотношение. (2) как оценивали соотношение групп OH и CO₃ (количественно?).

3) В разделе методы анализа соединений... вопросы: (1) не указана точность уточнения параметров элементарных ячеек синтетических фаз; (2) не понятно, для чего использовали потенциометрию и как проводили пробоподготовку?; (3) не указана точность оценки соотношения Na/Al/Si в синтетических и природных канкринита, при измерении на микрозонде; (4) название раздела «гравиметрия» - это термин из геофизики, может быть лучше «весовой» метод?; (5) неплохо было бы указать «приборную» погрешность измерения термодинамических величин калориметрическими методами.

В четвертой главе представлены результаты выполненных исследований и проведено их обсуждение.

В результате проведенных исследований впервые получены термодинамические данные четырех веществ (гидроалюмината натрия, гидрокаломита, бескальциевого синтетического канкринита и кальций-содержащего природного канкринита из Ловозерского щелочного массива). Эти соединения являются ключевыми для разработки термодинамической модели цикла Байера. Методы комплексного физико-химического анализа позволили достаточно детально охарактеризовать исследуемые фазы и идентифицировать их фазовый и химический состав. Проведены измерения термодинамических величин методами адиабатической, дифференциально-сканирующей калориметрии и калориметрии растворения (в расплаве). Уровень проведенных термодинамических измерений соответствует современному развитию науки и отвечает самым высоким требованиям к подобным измерениям. При аппроксимации результатов измерения

теплоемкости применен новый метод, основанный на комбинации функций Эйнштейна. Он достаточно адекватно описывает значения экспериментально измеренных теплоемкостей в широком температурном интервале в рамках единых аналитических уравнений с относительно небольшим количеством параметров. На основе экспериментальных данных рассчитаны термодинамические функции для синтетических и природных минеральных фаз, важных для моделирования цикла Байера. Глава производит очень хорошее впечатление точностью экспериментальных данных и хорошей их теоретической обработкой.

Замечания к главе 4.

1. При термоллизе гидроалюмината натрия происходит одновременная потеря воды (как молекулярной, так и гидроксильной группы). Неясен механизм этого явления. Надо ли полагать, что потеря молекулярной воды приводит к дестабилизации структуры?

2. В главе не приводятся формулы синтетического бескальциевого канкринита и кальций-содержащего природного канкринита. Это затрудняет использование термодинамических данных.

На основании представленных в главе 4 материалов есть все основания считать, что полученные автором результаты достоверны, а защищаемые положения диссертации Р.О.Грищенко - вполне обоснованы.

Результаты исследований, выносимые на защиту, отражены в трех статьях, опубликованных в русских и зарубежных журналах, а также представлены в виде шести докладов на российских и международных конференциях.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты работы могут быть использованы как справочные данные (институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Санкт-Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константинова, Институт физики им.Л.В.Киренского СО РАН, политехнический институт Сибирского Федерального Университета, Белорусский государственный технологический университет, Институт физики твердого тела и полупроводников НАНБ), а также при термодинамическом моделировании оксидных систем (химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН).

Ввиду практической значимости изученных в диссертации объектов целесообразно продолжить физико-химические исследования минеральных и других фаз процесса переработки бокситовых руд по методу Байера, обратив

особое внимание на разработку физико-химических моделей изучаемых объектов.

Общие замечания

При знакомстве с текстом диссертационной работы возникли следующие замечания и пожелания:

При представлении результатов термохимических опытов целесообразно придерживаться рекомендаций ИЮПАК, т.е. приводить протоколы первичных измерений. Желательно также приводить погрешности всех величин, использованных в термохимическом цикле.

Заключение

В целом диссертационная работа Р.О.Грищенко представляет собой завершенное научное исследование, выполненное на актуальную тему на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Отмеченные отдельные недостатки не являются принципиальными и не снижают научной значимости и высокой оценки рассматриваемой работы. Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для оптимизации процесса Байера, являющегося основным для алюминиевой промышленности. Выводы и рекомендации достаточно обоснованы. Реферат и публикации отражают содержание диссертации. Работа соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.13 № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Р.О.Грищенко - заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв составлен зав. лаб. Радиозэкологии ИЭМ РАН д.г.-м.н.
А.Р.Котельниковым

Отзыв на диссертацию обсужден и утвержден на заседании Ученого Совета ИЭМ РАН (10 октября 2014г), протокол № 7 от 10 октября 2014г.

Ученый секретарь ИЭМ РАН,
к.г.-м.н.



Федькин В.В.

Зав. лабораторией Радиозэкологии
ИЭМ РАН, д.г.-м.н.



Котельников А.Р.