

В Диссертационный совет Д. 501.001.50
по химическим и физико-математическим
наукам при Московском государственном
университете им. М.В. Ломоносова

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе **Бабкиной Татьяны Сергеевны** «Фазовые равновесия в бинарных и тройных системах на основе нитрата аммония и мочевины», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Т.С. Бабкиной относится к области физической химии и посвящена термодинамическому исследованию фазовых равновесий и построению фазовых диаграмм в практически значимых многокомпонентных системах, которыми являются азотные удобрения на основе нитрата аммония и мочевины. Объекты диссертации – это три тройные системы: вода – нитрат аммония – сульфат аммония, вода – мочевина – биурет, вода – мочевина – сульфат аммония и образующие их четыре бинарные подсистемы. Исследования проведены, как в широком температурном интервале от относительно низких температур до температур термодинамической устойчивости компонентов, так и при различных давлениях вплоть до 100 атм. Помимо получения большого экспериментального материала о свойствах фаз и фазовых равновесиях в работе решены важные методологические задачи – проверка возможности описания свойств тройных систем на основе рассчитанных параметров моделей фаз бинарных систем и возможность прогнозирования фазовых равновесий в системах с большим числом компонентов.

Актуальность работы определяется, тем, что объекты исследования – являются компонентами азотных удобрений, эффективность и целесообразность применения которых, в виде жидких и гранулированных удобрений доказано мировой практикой. В последние годы наряду с ростом объема производства азотных удобрений, не прекращается поиск новых составов на основе нитрата аммония и мочевины с целью расширения спектра функциональных свойств. Данные о фазовых равновесиях в многокомпонентных системах на основе нитрата аммония и мочевины необходимы как для оптимизации существующих производств и разработки новых типов удобрений, так и для безопасности их транспортировки и

хранения. Если в случае двухкомпонентных систем проводить экспериментальное изучение удастся относительно просто по времени и затратам, то по мере усложнения состава удобрений объём экспериментальных работ и их трудоёмкость значительно возрастают. Именно поэтому расчёты фазовых диаграмм являются альтернативой экспериментального исследования фазовых равновесий в технологически значимых многокомпонентных системах. Успех расчетов для многокомпонентных систем обусловлен точностью и полнотой термодинамических свойств фаз в бинарных и тройных системах и параметров моделей этих фаз. Именно на получение таких полных и надежных данных направлена диссертационная работа. В этом смысле актуальность темы диссертационной работы неоспорима.

Всесторонний литературный обзор по своему содержанию и форме представляет большой самостоятельный интерес и всецело подчеркивает актуальность и востребованность исследований по теме диссертационной работы.

В ходе экспериментального изучения в диссертационной работе были определены термодинамические свойства пяти индивидуальных веществ, определены и уточнены параметры их стабильности, исследованы свойства стехиометрических смешанных соединений, образованных нитратом и сульфатом аммония, мочевиной, биуретом и водой, определены координаты солидуса и ликвидуса в бинарных подсистемах. Изучены равновесия жидкость-пар, получены данные о термодинамической активности воды, уточнена фазовая диаграмма системы вода – мочевина в области разбавленных растворов; получены дополнительные данные о границах области твёрдых растворов в системе нитрат аммония – сульфат аммония. Следует отметить, что автор предъявляет высокие требования к чистоте используемых реактивов - проведены их очистка и тщательный контроль различными методами.

Теоретическое исследование включало построение термодинамических моделей фаз бинарных систем (мочевина – биурет, вода – биурет и вода – мочевина) и расчет фазовых диаграмм для этих систем. Далее эти данные были успешно использованы для термодинамического моделирования свойств конденсированных фаз в двух тройных системах $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$. Расчёты проведены с помощью программного пакета TernAPI, разработанного в лаборатории химической термодинамики Московского государственного университета. При термодинамическом моделировании использовались хорошо себя зарекомендовавшие модель Питцера-Симонсона-Клегга для описания жидкой фазы и модель Дебая-Хюккеля, для описания растворов электролитов.

Использованные в работе методы дают полное представление о современном уровне приборной базы, что обеспечило надежность

полученных данных и свидетельствует о комплексном подходе к исследованию сложных объектов. Исследования проведены с использованием комплекса физико-химических методов, включающих рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, ЯМР-спектроскопию, методы термического анализа и калориметрии (термогравиметрию, дифференциально-сканирующую калориметрию, синхронный термический анализ, сопряженный с анализом газовой фазы с помощью ИК-спектроскопии).

Комплексный подход и широкий спектр методов исследования определяют несомненную научную новизну работы, надежность полученных результатов, обоснованность выводов, сделанных на их основе.

Цель и задачи работы, способы решения и полученные результаты свидетельствуют о том, что диссертация Т.С.Бабкиной вносит существенный экспериментальный и теоретический вклад в актуальное направление современных исследований в области термодинамики и физической химии.

К наиболее научно значимым и новым результатам относятся:

Данные о давлении насыщенного пара над раствором в системах $\text{H}_2\text{O} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$, $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$;

Температура и энтальпия плавления биурета;

Термическая устойчивость соединений $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{H}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, определенная на монокристаллических образцах;

Данные о структуре смешанных солей $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и кристаллогидрата $(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH} \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$;

Границы твёрдых растворов в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;

Результаты термодинамического моделирования фаз трех бинарных систем $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$, $\text{H}_2\text{O} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$, $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO}$, и двух тройных $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$, $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;

Рассчитанные поли- и изотермические сечения фазовой диаграммы тройной системы $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$;

Координаты кривых солидуса и ликвидуса в системах $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$, $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $\text{H}_2\text{O} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$;

Успешное разложение пиков на кривых ДСК при сопряжении процессов плавления и термолиза биурета, позволившее оценить энтальпию и температуру его плавления.

Конкретная практическая значимость результатов обусловлена тем, что полученные результаты могут быть использованы для термодинамического моделирования с целью оптимизации существующих и разработки новых технологий производства гранулированных и жидких многокомпонентных удобрений, в состав которых входят мочевины, нитрат и сульфат аммония. Предложенный термоаналитический метод оценки содержания несвязанного нитрата аммония может быть использован для экспрессного анализа состава удобрений,

Результаты работы также являются материалом для баз справочных данных и могут быть использованы в образовательном процессе при подготовке специалистов по направлениям химия и химическая технология.

Из приведенного анализа содержания диссертации непосредственно следует высокая оценка научной значимости диссертации Т.С. Бабкиной как фундаментального исследования, в котором получены новые экспериментальные данные о термодинамических свойствах индивидуальных соединений и фазовых равновесиях в многокомпонентных системах. Безусловна и практическая значимость диссертации Т.С. Бабкиной, результаты которой необходимы для оптимизации существующих и разработки новых технологий химического синтеза. Полученные данные надежны и достоверны, Интерпретация, основные выводы и заключения, обоснованы.

Диссертация написана четко, ясно, хорошо оформлена, иллюстративный материал информативен и дополнен в Приложении, Работа в целом является тщательно подготовленным, аккуратно проведенным научным исследованием.

По тексту работы возникают некоторые вопросы и замечания:

1. С чем связано то, что модельные расчеты проведены только для двух из трех исследованных тройных систем. Даже если система вода – нитрат аммония – сульфат аммония изучена, важно проверить, насколько хорошо используемые модели фаз описывают свойства именно хорошо экспериментально изученной системы.

2. В диссертации отмечается, что «Полученные результаты могут быть использованы для термодинамического моделирования плава синтеза карбамида с целью оптимизации существующих и разработки новых технологий его синтеза», однако не конкретизируется, какие из полученных результатов могут быть использованы непосредственно, и надо ли проводить какие-либо дополнительные измерения.

3. В диссертации большое внимание уделено оценке погрешностей эксперимента в ходе ДСК. И этот материал имеет важное значение в методическом аспекте. Вместе с тем не совсем понятна информация об относительной погрешности определения теплоты термолиза биурета при разных скоростях нагревания (рисунок V.2-7), которая должна вытекать из данных таблицы V.2-2 и рисунка V.2-7.

4. Не удалось диссертанту избежать неточностей (опечаток) в тексте диссертации и автореферата. Встречаются использование термина «тройная фаза» для тройных систем, «компетентность» вместо компонентность, иногда ошибочно приведены цифры в значении параметров, определенных самим диссертантом (температуры плавления мочевины указана как 485 К, а не 405 К в таблице V.2-3). В табл. II.1-1 литературного обзора допущена ошибка в записи параметров кристаллической решетки нитрата аммония модификации II.

Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации, выполненной как тщательное фундаментальное исследование, решающее важные задачи физической химии.

Текст автореферата соответствует содержанию диссертации. Работа прошла достаточную апробацию – 7 докладов на международных научных конференциях. По результатам работы опубликовано 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Среди журналов, в которых опубликованы статьи, такие издания как Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Journal of Chemical Engineering Data, Известия РАН.

Таким образом, работа Т.С. Бабкиной на тему: «Фазовые равновесия в бинарных и тройных системах на основе нитрата аммония и мочевины» обладает всеми необходимыми элементами: актуальность, достоверность, новизна, научная и практическая значимость результатов, и отвечает всем квалификационным признакам ВАК РФ для кандидатских диссертаций. Выводы и рекомендации достаточно обоснованы. Реферат и публикации полно отражают содержание диссертации. Работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в «Положении о порядке присуждения ученых степеней» (пп. 9), утвержденном Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и ее автор, Бабкина Татьяна Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент –

Профессор кафедры химической термодинамики и кинетики,
директор ресурсного центра «Термогравиметрические и
калориметрические методы исследования»
доктор химических наук, профессор



Зверева Ирина Алексеевна

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский
государственный университет»
199034, г. Санкт-Петербург,
Университетская наб., д.7/9
Тел. (812)-4284051,
e-mail: irina.zvereva@spbu.ru

06.02.2015

