

ОТЗЫВ

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

Рукопись изложена на 145 страницах, включая 86 рисунков, 36 таблиц и списка цитируемой литературы из 127 наименований.

Содержание работы представлено в традиционной форме: введение, обзор литературы, экспериментальная часть (два раздела), результаты и их обсуждение (три раздела), основные результаты, выводы и приложение.

История исследования и промышленного использования нитрата аммония и мочевины в качестве удобрений насчитывает более двухсот лет, а аммиачная селитра как один из основных компонентов взрывчатых веществ, по всей видимости, значительно больше. История этих двух веществ богата интересными и трагическими моментами. Карбамид это первое органическое вещество, полученное из неорганического цианата аммония. С производством и хранением аммиачной селитры связан самый мощный в истории неядерный взрыв в городе Оппау в 1921 г. в Германии, когда при дроблении детонировало 4500 т аммиачной селитры. В настоящее время эти два вещества главные азотсодержащие удобрения, объемы производства которых достигают миллионов тонн в год. Подобное многовековое и многотоннажное использование аммиачной селитры и карбамида может послужить причиной возникновения иллюзий о полной изученности этих веществ и систем на их основе. Однако ситуация не столь однозначная; анализ литературы показывает, что несмотря на интенсивное изучение солевых систем вплоть до начала XXI века, осталось много нерешенных вопросов, связанных с расширением ассортимента комплексных удобрений, созданием новых эффективных технологий их получения и безопасного хранения. В связи с этим диссертационная работа Т.С. Бабкиной, посвященная изучению фазовых равновесий в системах на основе нитратов аммония и мочевины с использованием комплекса экспериментальных и расчетно-теоретических методов современной химической термодинамики, весьма актуальная,

а сформулированные задачи имеют большое **практическое** значение. Косвенным свидетельством своевременности и практической востребованности работы является и тот факт, что она выполнена в рамках совместного крупномасштабного проекта химического факультета МГУ и одного из ведущих производителей азотных удобрений - Российской компании ОАО УКХ УРАЛХИМ. Однако, рассматриваемая работа весьма интересна и с чисто **научной** точки зрения. В работе на примере двух- и трехкомпонентных систем рассматривается моделирование фазовых и химических равновесий, основанное на последовательном возрастании размерности изучаемых систем. Подобный пирамидальный подход весьма перспективен, с его помощью решается фундаментальная задача определения термодинамических свойств фаз и фазовых равновесий в многокомпонентных системах.

В первой главе диссертационной работы автор проводит критический анализ известных работ, связанных с исследованием физико-химических свойств индивидуальных составляющих трехкомпонентных систем на основе воды нитратов и сульфатов аммония, мочевины, биурета. Анализируются также результаты работ по исследованию фазовых равновесий в бинарных подсистемах и в трехкомпонентной системе вода-мочевина-сульфат аммония. По результатам анализа литературных данных Бабкиной Т.С. были определены основные направления исследования свойств фаз и фазовых равновесий, необходимых для оптимизации условий синтеза и хранения азотных удобрений. Эта часть работы написана хорошо, читается с большим интересом, здесь рассмотрены практически все работы, связанные с темой диссертации. Достаточно сказать, что автором, например, проанализированы работы по физико-химическим свойствам нитрата аммония с 1909, а системы вода-мочевина с 1902 г. В нужном объеме для тематики данной работы описаны расчетные и экспериментальные методы построения фазовых диаграмм. Забегая несколько вперед, можно отметить, что данный обзор литературы и собственные результаты работы могут быть в сокращенном варианте опубликованы, например, в журнале Успехи химии или отдельной брошюрой.

Научная новизна представленной работы состоит в том, что Бабкиной Т.С. впервые проведено термодинамическое моделирование фаз двух- и трехкомпонентных систем на основе воды, мочевины, биурета, сульфата аммония и

рассчитаны поли- и изотермические сечения фазовой диаграммы системы вода-мочевина-биурет. Большой объем экспериментальных данных позволил диссертанту досконально исследовать влияние шести различных факторов на полиморфные переходы нитрата аммония. Совершенно очевидно, что без этих исследований невозможно было уточнить, а по существу, заново построить фазовую диаграмму нитрат аммония - сульфат аммония. Здесь наибольший интерес представляют результаты о границах области твердых растворов. Заслуживают большого внимания результаты исследований смешанных солей нитрата-сульфата аммония. Автором методами РСА и ДСК уточнены пространственные группы и параметры кристаллических ячеек этих солей, определены их энтальпии плавления и образования. Следует отметить, что результаты этих исследований позволили Бабкиной Т.С. предложить простые в экспериментальном плане количественные методики фазового анализа смесей, содержащих соли аммония. Значительное место диссертант уделил вопросам стабильности смешанных солей, так как их присутствие уменьшает детонационную активность удобрений на основе нитрата аммония. Показано, что к воздействию температуры, влаги и давления более устойчива соль состава 3:1. Для построения и моделирования фазовых диаграмм, содержащих биурет, необходимы знания его физико-химических характеристик, таких как температура, энтальпии плавления и разложения. К сожалению, до постановки рассматриваемой работы надежные данные отсутствовали. Связано это с тем, что процессы плавления и разложения биурета протекают практически при одной температуре. Однако, диссертанту, изменением скорости нагрева образца, удалось не только разделить эти два процесса, но и показать, что полученные при этом физико-химические характеристики биурета соответствуют истинным. Эти результаты сыграли определенную роль при построении и расчете фазовой диаграммы системы мочевины - биурет в случае устойчивых и метастабильных равновесий.

Несколько обособленными, на первый взгляд, представляются экспериментальные измерения давления насыщенного пара воды над системами вода-мочевина-биурет и вода-мочевина-сульфат аммония. Однако результаты полученные в такого рода исследованиях позволили автору рассчитать значения

активности воды, например, для системы вода – мочеви́на - биурет в области существования жидкой фазы и сравнить их со значениями рассчитанными из модели Маргулеса. Совпадение этих величин является прямым доказательством правильности выбора модели.

Новыми можно считать результаты построения политермических сечений фазовой диаграммы вода – мочеви́на - биурет при разных соотношениях компонентов и изучения системы вода – мочеви́на - сульфат аммония..

Достоверность полученных Бабкиной Т.С. результатов не подвергается сомнению, подтверждается использованием современных методик, аппаратуры, большим объемом тщательных исследований. Для подтверждения сказанного достаточно привести результаты по экспериментальному исследованию активности воды в системе вода – мочеви́на - сульфат аммония при температурах 298,2 К и 308,2 К, из которых, в полном соответствии с термодинамикой, отчетливо наблюдается тенденция возрастания значений активности с ростом температуры.

Выводы автора адекватны полученным экспериментальным результатам. Работа, в целом, производит впечатление **законченного** и целостного фундаментального исследования, выполненного на современном научном уровне и, несомненно, имеет хорошие **прикладные** перспективы. Диссертационная работа Бабкиной Т.С. написана ясным научным языком, хорошо иллюстрирована, содержит достаточное количество таблиц и читается с большим интересом

Выводы, сделанные в работе, **корректны и адекватно** отражают сущность проведенных исследований.

По содержанию диссертации могут быть сделаны отдельные, частные замечания.

1. Ключевыми компонентами изученных систем являются нитрат аммония и мочеви́на, что отражено в названии диссертации, при этом довольно много внимания в работе уделено изучению биурета (соответствующие разделы исследований отмечены самим автором как одни из основных, см. «Основные результаты» и «Выводы»); возможно, имело смысл как-то отразить этот факт в названии работы. В тексте диссертации встречаются отдельные опечатки, например, на стр. 72 в формуле IV-2.8 пропущена температура, на стр. 74 в

формуле IV-2.15 вместо x должно быть T , на стр. 114 в выражении, описывающем распад кристаллогидрата биурета, пропущен x , на стр. 110-111, рис. V.2-13 перепутаны рисунки (а) и (б). Можно найти в тексте еще несколько досадных неточностей.

2. При построении фазовых диаграмм бинарных системы использован метод ДСК, с помощью которого, как отмечает сам диссертант, удается достаточно точно регистрировать температуру солидуса и с меньшей точностью – ликвидуса. В этой связи возникает вопрос о целесообразности записи измеренной температуры ликвидуса с точностью до десятых градуса, например, табл.V.2-6, V.2-7, V.2-11. Похожее замечание касается точности измерения величин парциального давления воды и расчета ее активности (см. табл. V.2-12, V.3-1).
3. При обсуждении состава гидрата биурета следовало бы сопоставить полученные результаты с данными структурной работы E.D.W. Hughes, H.L. Yakel. The Crystal Structure of Biuret Hydrate // Acta Cryst. (1961) 14, 345-352, в которой содержание воды определено по высокоточным измерениям плотности кристаллов.


Отмеченные недостатки касаются отдельных частных моментов, не ставят под сомнение достоверность результатов и корректность выводов и не снижают общей высокой оценки работы, которая по уровню выполненных исследований значимости результатов является заметным этапом развития физической химии. Рассматриваемая диссертация представляет собой законченное исследование, а ее автор является высококвалифицированным специалистом в области химической термодинамики, сформировавшимся специалистом с хорошим творческим потенциалом.

Опубликованные автором работы по теме диссертации и автореферат правильно и достаточно полно передают ее основное содержание. Результаты исследований прошли апробацию на научных форумах Российского и международного уровня.

По своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов, представленная

диссертационная работа «Фазовые равновесия в бинарных и тройных системах на основе нитрата аммония и мочевины» полностью отвечает критериям, установленным в п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., и соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия по областям исследования: пункту 1 в части «Экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул...» и пункту 2 в части «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ..., изучение термодинамики ... фазовых переходов». А ее автор, **Бабкина Татьяна Сергеевна**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией физических
методов исследования строения и
термодинамики неорганических соединений,
ФГБУН «Институт общей и неорганической
химии им. Н.С. Курнакова РАН»



Алиханян Андрей Сосович

119991, г. Москва,
Ленинский просп., 31
Тел: (495) 955-48-18
alikhana@igic.ras.ru

10.02.2015

Подпись руки тов. *Алиханян Андрей Сосович*
УДОСТОВЕРЯЮ
Зав. канцелярией ИОНХ РАН

