

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Вердиевой Заиры Надинбеговны «Фазовые равновесия в системах с участием галогенидов, сульфатов щелочных и щелочноземельных элементов», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

В различных современных отраслях широко применяются производственные процессы и технологии, использующие сложные солевые расплавы, для которых характерны многофазность, разнообразие форм химического взаимодействия, широкий температурный интервал жидкого состояния. Эти достоинства многокомпонентных солевых систем (МКС) активно применяются при решении задач теплоаккумулирования, при разработке эффективных теплоносителей и электролитов высокотемпературных химических источников тока, в качестве активной среды в различных производствах, при получении защитных покрытий и т.п. Реализация всех преимуществ МКС возможна только при условии обладания надежной информацией по фазовым равновесиям и химическим взаимодействиям в этих сложных для экспериментального изучения объектах.

Актуальность темы диссертации.

Информацией, представляющей наибольший интерес для реализации, являются данные по нон-и моновариантным равновесиям в гетерогенных МКС, получение которых только экспериментальными методами является очень трудоемкой задачей. Существенное снижение временных затрат исследований фазовых равновесий, химического взаимодействия компонентов МКС, установление областей существования кристаллизующихся фаз и их природы достигается применением теоретических методов разбиения изучаемых систем на симплексы и построением древа фаз. Последнее является основой прогноза поиска низкотемпературных эвтектических составов МКС, предполагаемых для целевого практического применения. Вследствие этого исследования теоретического и экспериментального характера четырехкомпонентной Li,K,Ca,Ba/F и пятикомпонентной Li,Na,K,Ca,Ba//F систем, экспериментальное изучение фазовых равновесий в тройных, четвертных и пятерных МКС, представленные в диссертации Вердиевой З.Н., весьма востребованы в практической деятельности и являются основой для дальнейшей оптимизации процесса получения достоверной физико-химической информации по МКС, что определяет актуальность представленной работы.

Научная новизна исследований и полученных результатов

Научная новизна исследований и полученных результатов определяется установлением фазового комплекса исследованных МКС, разработкой алгоритма и выявлением моно- и нонвариантных фазовых реакций в МКС. Впервые полученные результаты экспериментального изучения МКС различной степени мерности подтвердили обоснованность проведенного разбиения n-мерных систем на симплексы и циклического строения древа фаз.

Из наиболее значимых результатов работы следует отметить:

1. Впервые произведено разбиение на фазовые ячейки и построены древа фаз четвертной Li,K,Ca,Ba//F и пятикомпонентной Li,Na,K,Ca,Ba//F систем, установлено наличие в четвертной системе одной эвтектики и трех перитектик, а в пятикомпонентной системе – двух эвтектик и двух перитектик.

2. Впервые экспериментально исследованы фазовые равновесия и определены нонвариантные составы в одной бинарной, трех тройных, двух четвертных и одной пятикомпонентной системах: (LiF)₂-Na₃FSO₄; LiF-NaF-KF; (LiF)₂-Li₂CO₃-Li₂SO₄; (LiF)₂-(NaCl)₂-Na₃FSO₄; Li,Na,Mg,Sr//F; Li,K,Ca,Ba//F; Li,Na,K,Ca,Ba//F. Определены температуры в точках нонвариантных равновесий, энтальпии плавления эвтектических

составов трехкомпонентных систем, выявлены энергоемкие солевые композиции, рекомендованные для использования в теплоаккумулирующих устройствах.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений

Достоверность и обоснованность полученных результатов основывается на использовании надежных инструментальных методов ДТА, ДСК и РФА, применением современной аппаратуры и надежных справочных данных. Обширный массив экспериментальных и расчетных значений данного исследования квалифицированно обработан, его анализ проведен на основе современных представлений о химических и фазовых превращениях в среде солевых расплавов и подтверждает целесообразность примененной технологии получения требуемой физико-химической информации и ее дальнейшего использования в практике изучения МКС.

Значимость результатов диссертационной работы для науки и практики состоит в получении новой оригинальной физико-химической информации о фазовом строении и превращениях в МКС, в совершенствовании методов поиска и прогнозирования свойств МКС. Проведенный в работе анализ топологии ликвидусов исследованных МКС указывает на возможность и целесообразность его применения к более сложным объектам.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертация Вердиевой З.Н. является типичной для этой области физической химии работой и включает введение, определяющее цели и задачи исследования, актуальность решаемой задачи, аналитический обзор по исследуемой проблеме, теоретическую и экспериментальную части, обсуждение результатов проведенного изучения, выводы, приложение и список цитируемых источников из 143 наименований. Весь объем полученной и использованной в работе информации изложен на 136 страницах машинописного текста, содержит 15 таблиц и 66 рисунков.

В диссертации излагаются результаты комплексного изучения фазовых равновесий в пяти- и четырехкомпонентных системах (Li, Na, K, Ca, Ba/F и Li, K, Ca, Ba/F), в системах нижней степени мерности на основе общего алгоритма комплексной методологии изучения МКС, сочетании теоретических и экспериментальных методов исследований. Изложение полученного и представленного в работе значительного по объему материала дано в логической последовательности, уровень обсуждения полученных данных проведен с позиций современных представлений о природе взаимодействия в сложных солевых системах, что свидетельствует о серьезной научной и методологической подготовке автора, о понимании и глубине проникновения в существо решаемой проблемы, о научной квалификации и эрудиции, позволяющих успешно решать сложные научные задачи.

Тема диссертации, поставленные в ней цели решаются с помощью заявленных теоретических и экспериментальных методов. Исследования, проведенные в работе, обсуждение полученных результатов и сделанные выводы в полной мере отвечают заявленной специальности 02.00.04 – физическая химия.

Содержание публикаций доведены до сведения научной общественности и соответствуют информации, представленной в автореферате и диссертации.

Замечания и вопросы по диссертационной работе:

1. Как очищались от примесей и обезвоживались исходные вещества, проводились другие операции с солями, учитывая гигроскопичность и склонность к гидролизу ряда солей?

2. Расчеты температур кристаллизации и состава эвтектических точек МКС осуществлялись с использованием мольных концентраций, а выходные данные в таблицах 2.6; 3.1; 3.2; 4.2; 4.3 приводятся в эквивалентных концентрациях. С какой целью производится перевод мольных концентраций в эквивалентные?
3. В таблицах 3.2 и 4.3 приводятся экспериментальные данные по энтальпиям плавления эвтектических составов МКС в кДж/моль, а составы соответствующих эвтектик приведены в эквивалентных концентрациях. Это затрудняет анализ и сопоставление результатов с целью их дальнейшего применения.
4. Чем определяются значительные отклонения расчетных значений температур кристаллизации эвтектических составов МКС от экспериментальных (табл.4.2)?
5. На с. 83-84 отмечено, «что значение энтальпии плавления эвтектического состава в многокомпонентных системах, как правило, ниже температуры кристаллизации эвтектики». Что это значит и как связаны температуры эвтектики МКС с энтальпией плавления?
6. В тексте встречаются описки. Так в заголовке §2.5.2. и в тексте (с.113) вместо взаимная система Li,Na//F,Cl,SO₄ приводится взаимная система Li,Na,K//F,Cl; на с.63 вместо рис.3.1 приведен рис.2.2; перепутаны подписи к рис. 4.5 и 4.7; размерность энтропии в табл. 4.3 приведена в кДж/моль вместо Дж/моль. Имеются также пропуски слов, символов, а также ряд орфографических и синтаксических ошибок.

Отмеченные недостатки и замечания не снижают ценности диссертации, представляющей собой завершённую научно-исследовательскую работу, в которой сочетаются теоретические расчеты и эксперимент на основе использования наиболее рациональных методик изучения сложных МКС, востребованных в практической и научной деятельности.

По объёму теоретических и экспериментальных исследований, новизне научных результатов, квалифицированному уровню обсуждения и сделанным выводам диссертация Вердиевой Заиры Надинбеговны удовлетворяет требованиям, установленным п.п.9-11,13,14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:

заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук, профессор кафедры
«Безопасность жизнедеятельности, экологии и химии»
ФГБОУ ВПО «КГТА им. В.А. Дегтярева»

Трифонов
07.03.19

Трифонов Константин Иванович

601911, ул. Маяковского, д.19, г. Ковров,
Владимирская область.
тел.: (49232) 5-66-58; e-mail: kitgta@mail.ru

Подпись Трифонова К.И. заверяю

Начальник управления кадров

Пустовалова Н.Г.

