

Отзыв

официального оппонента Трифонова Константина Ивановича на диссертационную работу Милова Сергея Николаевича «Моделирование фазовых диаграмм некоторых конденсированных трех- и четырехкомпонентных систем», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

В различных областях науки и техники широко применяются многокомпонентные солевые системы, обладающие многообразием форм химического взаимодействия, что позволяет им выступать в качестве активной среды в различных пиро- и гидрохимических процессах, при проведении высокотемпературного синтеза сложных соединений и твердых растворов и множества других технологических операций. Эффективное использование всех преимуществ расплавленных и водносолевых многокомпонентных солевых систем возможно при условии владения надежной информацией по фазовым равновесиям и химическим взаимодействиям в этих сложных для экспериментального изучения объектах.

Актуальность темы диссертации.

Огромное большинство многокомпонентных солевых сред, используемых в научной и производственной деятельности, представляют собой сложные солевые композиции с присущими им химическими взаимодействиями компонентов и образованием характерного фазового комплекса. Экспериментальное изучение фазовых равновесий, химического взаимодействия компонентов системы, установление областей существования кристаллизующихся фаз и их природы является весьма трудоемкой задачей. Существенного сокращения трудоемкости подобных исследований при изучении свойств многокомпонентных солевых систем (МКС) можно достичь при использовании современных методов геометрического и компьютерного 3D моделирования, методов разбиения на симплексы и построения древа фаз, дополненных методами ионного баланса и конверсионным методом, что является основой для прогноза составов МКС, выбираемых для практического использования. Результаты теоретических и экспериментальных исследований таких объектов как расплавленные и водносолевые МКС, представленные в диссертации Милова С. Н., свидетельствуют о высокой эффективности использованной технологии получения достоверной физико-химической информации и подчеркивают их актуальность и высокую востребованность.

Научная новизна исследований и полученных результатов

Научная новизна работы заключается в использовании моделирования и прогнозирования фазовых комплексов МКС с участием галогенидов, молибдатов и вольфраматов щелочных и щелочноземельных металлов, в описании химического взаимодействия во взаимных системах конверсионным методом и методом ионного баланса. Впервые полученные результаты экспериментального изучения МКС различной степени мерности подтвердили правильность теоретических исследований при разбиении n-мерных систем на симплексы и осуществлении химического взаимодействия в взаимных системах, позволили сделать прогноз по составу кристаллизующихся фаз.

Среди наиболее значимых результатов работы необходимо отметить реализованную автором технологию получения физико-химической информации на основе сконструированной компьютерной трехмерной модели фазового комплекса систем $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4\text{-NaCl-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ и $\text{Na}^+\text{,Sr}^{+2}\|\text{MoO}_4^{2-}\text{,WO}_4^{2-}$ в виде T-X-Y-фазовой диаграммы. Значительное место в диссертации занимают теоретические исследования возможного фазового комплекса, подкрепленные необходимым количеством экспериментальных исследований:

1. Впервые проведено разбиение на симплексы четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+\text{,Sr}^{+2}\|\text{Cl}^-\text{, MoO}_4^{2-}\text{,WO}_4^{2-}$, построено древо фаз, описаны химическое взаимодействие и прогноз кристаллизующихся фаз конверсионным методом и методом ионного баланса, подтвержденных методами ДТА и РФА.

2. Показана эффективность применения компьютерного 3D моделирования не только для качественного прогноза, но и для количественного анализа.
3. Впервые представлен прогноз фазовых диаграмм в неизученных рядах систем с участием галогенидов, молибдатов и вольфрамов щелочных и щелочноземельных металлов.

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

Достоверность полученных данных теоретических и экспериментальных исследований не вызывает сомнений, так как на всех этапах применялись хорошо зарекомендованные себя в практике подобных операций инструментальные методы и надежные справочные данные.

Представленный в диссертационной работе материал экспериментального и теоретического изучения фазового комплекса и химического взаимодействия в МКС квалифицированно обработан и проанализирован с учетом современных представлений о химических и фазовых превращениях в солевых системах и свидетельствует о плодотворности использованной технологии получения физико-химической информации.

Значимость результатов диссертационной работы для науки и практики

Заключается в совершенствовании методов по изучению и прогнозированию свойств МКС с привлечением компьютерных технологий, в получении новой оригинальной физико-химической информации.

Выявленные в процессе исследований системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{+2} \parallel \text{Cl}^-$, $\text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ низкоплавкие композиции могут быть предложены для электрохимического получения вольфрама, а расплавы тройных и четверных взаимных систем молибдатов и вольфрамов щелочных и щелочноземельных металлов предлагаются для получения сплавов Мо-Вн для выращивания монокристаллов $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. Низкоплавкие эвтектические составы водно-солевых систем $\text{Co}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ являются перспективными жидким теплоносителем и антигололедным реагентом.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертация Милова С. Н. изложена на 154 страницах машинописного текста, включает 28 таблиц, 65 рисунков и список литературы из 220 наименований. Основные разделы работы представлены введением, обзором литературы по рассматриваемой проблеме, теоретической и экспериментальной частями, обсуждением результатов и заключением.

Во введении автор формулирует цели и задачи предстоящих исследований, которым предваряется подробное изучение и тщательный анализ имеющихся в литературе данных по МКС, содержащих галогениды, молибдаты и вольфраматы щелочных и щелочноземельных металлов, рассматривается набор теоретических методов исследования систем. Используемые диссертантом теоретические и экспериментальные методы позволили исследовать фазовые равновесия и установить химическое взаимодействие в четырехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{+2} \parallel \text{Cl}^-$, $\text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, представить прогноз драв фаз в рядах систем $\text{Na}^+, \text{Me}^{2+} \parallel \text{Hal}^-$, $\text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ ($\text{Me}^- - \text{Cu}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}; \text{Hal}^- - \text{Br}^-, \text{I}^-$) и установить отсутствие в них невариантных равновесий. Анализ и обсуждения результатов сравнения теоретических, полученных из компьютерной 3D модели фазового комплекса, линий ликвидуса с экспериментальными кривыми ликвидуса в политермических разрезах системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{+2} \parallel \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ указывают их совпадение, что позволяет автору сделать заключение о возможности применения компьютерного 3D моделирования для получения требуемой информации в сложных для изучения солевых системах. Это говорит о серьезной научной подготовке и квалификации диссертанта.

Содержание публикаций и автореферата отражает материал диссертации, который в полном объеме доведен до сведения научной общественности.

Тема диссертации, поставленные цели и задачи исследований, решаемые с помощью использованных теоретических и экспериментальных методов, результаты их

обсуждения и сделанные выводы полностью отвечают заявленной специальности 02.00.04 – физическая химия.

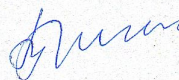
Замечания и вопросы по диссертационной работе:

1. Каким способом получали молибдаты и вольфраматы натрия и стронция в данной работе, как очищались и обезвоживались хлориды?
2. На чем основывается утверждение (стр. 83): «тепловой эффект реакции обмена для состава, отвечающего точке конверсии в системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{+2} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}$ (точка С), равен сумме тепловых эффектов эквивалентных количеств веществ, отвечающих точкам конверсии F (система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{+2} \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$) и D (система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{+2} \parallel \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$). Поэтому обе линии конверсии пересекаются в точке С». Какие линии конверсии пересекаются в точке С? Суммарный тепловой эффект для точек, лежащих на линии полной конверсии CF будет определяться не суммой тепловых эффектов реакций обмена в точке С и F, а суммой парциальных вкладов тепловых эффектов в точках полной конверсии С и F в зависимости от положения точки на линии С-F (уравнение 2.14) и будет меньше указанной в тексте.
3. Почему разница в размерах катионов и анионов солей ряда четырехкомпонентных взаимных систем влияет на характер протекания реакций обмена (стр. 126)?
4. Использование различных концентраций (мол.%, экв.%, масс.%) при описании экспериментального и теоретического изучения и в расчетах вносит определенные трудности при обсуждении результатов исследований. Встречаются грамматические ошибки и опечатки, пропуски номеров таблиц и рисунков.

Сделанные замечания не снижают ценности и полезности диссертационной работы, являющейся законченным научным исследованием.

По объему теоретических и экспериментальных исследований, их актуальности, научной новизне результатов, их практической значимости и сделанным выводам диссертация Милова С. Н. удовлетворяет всем требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:
заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук,
(02.00.04 – физическая химия),
профессор кафедры «Безопасность
жизнедеятельности, экологии и химии»
ФГБОУ ВО «КГТА им. В.А. Дегтярева»



Трифонов Константин Иванович

11.11.2020

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

Подпись Трифонова К.И. заверяю

Начальник управления кадров



Пустовалова Н.Г.