

Отзыв официального оппонента на диссертацию  
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 тематики диссертации.

Общеизвестно, что алюминий является одним из самых широко используемых металлов в конструкционных материалах, при изготовлении сплавов и для других применений. Получение глинозема из бокситов – это многотоннажное производство, сопряженное со значительными энергозатратами, а также проблемами экологического характера. Научно обоснованная оптимизация технологии на современной стадии развития технологии возможна лишь при детальной теоретической проработке, в частности термодинамических параметров образующихся фаз и процессов с их участием в широком интервале изменения переменных. Поэтому рецензируемая работа является весьма актуальной. Актуальность подтверждается и тем, что работа поддержана в рамках проекта РФФИ и договора о сотрудничестве с компанией РУСАЛ.

Научная ценность и новизна работы

С использованием комплекса современных методов измерена теплоемкость гидроалюмината натрия  $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{OH})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (в интервале 177 – 287 К) и гидрокальюмита  $\alpha\text{-}[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.90}(\text{CO}_3)_{0.05} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (150 – 250 К); бескальциевого канкринита состава  $\text{Na}_{8.28}[\text{Al}_{5.93}\text{Si}_{6.07}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{0.93}(\text{OH})_{0.49} \cdot 3.64\text{H}_2\text{O}$  (6 – 259 К) и кальциевого канкринита  $\text{Na}_{7.83}\text{Ca}_{0.36}[\text{Al}_{5.55}\text{Si}_{6.45}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{1.2}(\text{OH})_{0.6} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  (6 – 323 К). Определена стандартная энтальпия образования при 298.15 К синтетического канкринита состава  $\text{Na}_{8.28}[\text{Al}_{5.93}\text{Si}_{6.07}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{0.93}(\text{OH})_{0.49} \cdot 3.64\text{H}_2\text{O}$ .

Для исследованных соединений на основании полученных экспериментальных результатов и литературных данных определены стандартные термодинамические свойства при 298.15 К (теплоемкость, абсолютная энтропия, энтальпия и энергия Гиббса образования из простых веществ). Температурные зависимости термодинамических функций представлены в аналитическом и табулированном виде.

При обработке результатов измерений теплоемкости использован новый метод аппроксимации данных с помощью комбинации функций Эйнштейна.

#### Практическая ценность работы

Практическое использование полученных результатов возможно для проведения термодинамических расчетов с участием изученных фаз: при выборе условий выщелачивания бокситов и гидротермальной переработке красных шламов, при расчете равновесий с участием карбонат-содержащих кальциевых и бескальциевых канкринитов в ходе оптимизации условий извлечения натрия и алюминия из отходов производства глинозема, при расчетах равновесий в геохимии. Полученные термодинамические параметры могут быть использованы как справочные данные.

#### Достоверность работы

При постановке эксперимента использованы современные физико-химические методы исследования в сочетании с современным оборудованием. Для анализа объектов исследований использовали РФА, ИК-спектроскопию, Рамановскую спектроскопию, потенциометрию, РЭМ, ТГА, ТГА-ИК, и СТА-МС. Для проведения термического анализа применяли термоанализатор NETZSCH DSC 204 F1, микрокалориметр типа Тиана-Кальве SETARAM. Все полученные результаты грамотно статистически обработаны.

#### Анализ основных результатов и выводов

Диссертация состоит из введения, 4 основных глав, выводов и списка литературы (168 наименований), и приложений.

Во введении автор вводит читателя в суть проблематики, обосновывает актуальность работы, формулирует цели и задачи, характеризует объекты исследования, выделяет научную новизну и практическую значимость, основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору имеющихся в литературе данных. Приводятся общие сведения о производстве глинозема по методу Байера, а также описание каждой из технологических стадий. Особое внимание уделено химическим аспектам

процесса Байера, в частности, рассмотрены фазовые равновесия на различных стадиях цикла Байера, приведены характеристики соединений, которые участвуют в этих процессах. Обоснован выбор объектов исследования. Проведен тщательный анализ, имеющихся на сегодняшний день сведений о фазовых равновесиях в изучаемых системах, способах получения и термодинамических характеристиках фаз. Проведен подробный анализ имеющихся методов измерения теплоемкости, ее модельного описания и оценки абсолютных значений энтропии. В заключение, автором выявлены вопросы, требующие более детального изучения, и намечены пути решения имеющихся проблем.

Во второй главе представлены экспериментальные методы исследования. Подробно описаны методы синтеза и аттестации образцов в различных системах. Особое внимание уделено описанию установок для определения термодинамических параметров объектов исследования, и методам математической обработки экспериментальных результатов.

В третьей главе описаны основные экспериментальные результаты, полученные в ходе выполнения работы.

Все изучаемые объекты тщательно проанализированы на предмет их химического состава и кристаллической структуры. В результате проведенных экспериментальных исследований впервые получены значения термодинамических свойств в широком интервале температур четырех соединений, относящихся к ключевым фазам процесса Байера.

Проведен анализ сопоставимости экспериментально полученных и аппроксимируемых значений теплоемкости. Оцененные в настоящей работе значения абсолютной энтропии сравнены с имеющимися в литературе и обсуждены причины при обнаружении расхождений. Определены такие важные термодинамические характеристики как энтальпия и энергия Гиббса образования. Все значения термодинамических свойств охарактеризованы погрешностями.

При аппроксимации результатов измерений теплоемкости применен новый способ, основанный на использовании комбинаций функций Эйнштейна.

В четвертом разделе сжатой и очень конкретной форме подведены итоги полученных результатов.

Выводы диссертации достаточно полно и верно отражают полученные результаты.

Количество проделанного эксперимента значительно, а используемая методология подхода и уровень обработки и обобщения результатов соответствуют необходимым требованиям. Несомненно, что данная работа является существенным вкладом в химию получения глинозема. Работа аккуратно оформлена и в целом оставляет хорошее впечатление. Тем не менее, при ознакомлении с работой возникли следующие вопросы и замечания:

1. В разделе 3.2.7 (стр. 55) при проведении ТГ в потоке аргона автор рекомендует использовать скорость потока не менее 60 мл/мин, т.к. использование меньших скоростей существенно влияет на кинетику дегидратации, однако ничего не говорится о степени осушенности используемого аргона, хотя это видимо, наряду со скоростью, немаловажный фактор.
2. Из работы неясно насколько воспроизводимо получение описанных объектов исследования, на предмет получения  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_{0.90}(\text{CO}_3)_{0.05} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_{8.28}[\text{Al}_{5.93}\text{Si}_{6.07}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{0.93}(\text{OH})_{0.49} \cdot 3.64\text{H}_2\text{O}$  по содержанию в них карбонат-ионов, хлора, гидроксид-ионов, соотношения катионов? Были ли это однократно полученные объекты, или имелись образцы, полученные независимо в нескольких экспериментах?
3. В качестве объяснения раздвоенности низкотемпературного пика на ДСК-кривой при нагревании гидрокальюмита (рис. 4.10, стр. 72) автор говорит, что “По всей видимости, причиной раздвоения пика является твердый карбонатный раствор”. На мой взгляд, подобное объяснение не проясняет ситуации, и требует дополнительных комментариев и подтверждений.
4. При обсуждении большого разброса величин теплоемкости гидрокальюмита автор отмечает, что «Главная причина столь большого разброса величин – сложность идентификации состояния воды в кристаллогидратах и выбора соответствующего значения вклада воды в термодинамические свойства соединения» (стр. 75). Дальнейшие рассуждения о различном агрегатном состоянии воды не вполне понятны, т.к. независимо от пути получения вода в кристаллическом соединении находится в связанном состоянии, и ее предыстория не должна оказывать влияния.

5. Появление аномалии при измерениях теплоемкости для бескальциевого канкринита в области температур 6-20 (стр.85) автор связывает «скорее, с малой навеской изучаемого образца, чем с его природой». Означает ли это, что используемая навеска для данного вещества была существенно меньше, чем все остальные, и с чем это связано?

Высказанные вопросы и замечания в целом не влияют на главные теоретические и практические результаты и выводы диссертации. Рецензируемая работа представляет собой завершённое научное исследование на актуальную тематику, выполненное на современном уровне, результаты которого достоверны. Отдельные разделы работы взаимосвязаны и логично дополняют друг друга. Автореферат правильно отражает содержание диссертации, основные результаты опубликованы в печати.

По актуальности тематики, достоверности и новизне полученных результатов, ценности для науки и практики работа “Термодинамические свойства кристаллических фаз, образующихся при получении глинозема методом Байера” удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Грищенко Роман Олегович достоин присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент  
д.х.н., профессор,  
заведующий кафедрой физической  
химии Института естественных наук  
Уральского федерального  
университета имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина  
тел. (343)251-79-27  
адрес: 620000 Екатеринбург,  
пр. Ленина, 51

  
Черепанов  
Владимир  
Александрович



Подпись официального оппонента заверяю

ведущий документ  
ОДОУ  
  
Г.Н. Щуклина

10.11.2014