

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям «Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»



/ М.Р. Филонов /

2015 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации «Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»,

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

Актуальность темы и цель работы

Азотные удобрения являются основой для производства пищевых растительных продуктов, как в России, так и в мире. В свою очередь нитрат аммония и мочевина являются основными компонентами таких удобрений, в частности карбамид-аммиачной селитры (КАС). Постоянно растущий спрос на азотные удобрения требует оптимизации существующих методов производства и хранения, так же как и разработки новых типов удобрений. Для решения этих задач необходимо данные о соответствующих фазовых переходах, диаграммах состояния и термодинамических свойств фаз.

При нагреве выше температуры плавления мочевины имеет склонность к распаду, сопровождающемуся объединением 2-х и более молекул в цепочки, при одновременном выделении аммиака. Одним из продуктов этого процесса является биурет. Биурет – это отравляющее вещество для растений, и его содержание в мо-

чевине строго регламентируется стандартами. Целью работы, представленной в диссертации, было исследование свойств фаз и фазовых диаграмм, необходимых для оптимизации условий синтеза и хранения азотных удобрений на основе нитрата аммония и мочевины.

Для определения фазовых равновесий в зависимости от температуры и состава в работе одновременно использованы несколько методов: определены кристаллические структуры, изучены фазовые равновесия и термодинамические свойства с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии, метода давления пара, рентгеновского фазового анализа, рентгеноструктурного анализа, ядерного магнитного резонанса и элементного анализа, в сочетании с термодинамическим моделированием. Подобный комбинированный подход, при котором одни экспериментальные данные подтверждаются данными, полученными с использованием других экспериментальных методов, и при этом все экспериментальные результаты дополнительно проверяются теоретическими исследованиями (в данном случае, термодинамическим моделированием) обеспечивает большую точность и ценность полученным результатам.

Основные результаты, их научная новизна и практическая значимость

Несомненными достоинствами диссертационной работы является сочетание экспериментальных подходов с методами термодинамического моделирования, с одной стороны, и, с другой стороны, возможность использования результатов работы непосредственно для оптимизации процессов на производстве.

Содержание рецензируемой работы диссертации изложено в 5 главах (частях).

В первой главе, состоящий из 4-х подразделов, проведен анализ литературных данных. Первые три подраздела посвящены имеющимся литературным данным об исследуемых 3-х компонентных системах: $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$ и $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. В частности, в этих разделах проведен анализ информации о кристаллической структуре образующихся соединений, термодинамических свойствах фаз и их устойчивости, а также фазовых превращениях и фазовых равновесиях в данных тройных системах. В четвертой части рассмотрены существующие экспериментальные и расчетно-теоретические методы

построения диаграмм состояния. В конце каждой части сделаны выводы по имеющейся в научной литературе информации, касающейся тематики работы и обосновывающие постановку задач настоящего исследования.

Во второй главе представлены сведения об используемых экспериментальных методах подготовки и паспортизации образцов. Нужно отметить аккуратность описания, с учетом того, что чистота образцов и тщательность проведения экспериментов является одним из основных показателей качества работы по определению термодинамических свойств.

В третьей главе описаны использованные экспериментальные и расчётные методики.

В четвертой главе представлены результаты выполненных исследований и проведено их обсуждение.

Наиболее значимыми экспериментальными результатами, представленными в данном разделе диссертации, являются:

- впервые синтезированы монокристаллы смешанных солей нитрата-сульфата аммония ($2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), методом PCA уточнены пространственные группы и параметры кристаллических ячеек; методом ДСК определены температуры и энтальпии плавления смешанных солей; оценены энтальпии их образования;
- проведена большая работа по определению свойств биурата, в частности оценена температура плавления, энтальпия образования; определен истинный состав кристаллогидрата биурата и условия его термической устойчивости;
- уточнены параметры фазовых переходов нитрата аммония и показано, что основными факторами, влияющими на экспериментально наблюдаемые характеристики фазовых превращений в нитрате аммония, являются условия подготовки проб;
- экспериментально изучены фазовые равновесия в четырех бинарных системах;
- методом давления пара впервые получены данные о термодинамической активности воды в двух тройных системах $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$;

Наиболее значимыми расчётно-теоретическими результатами, представленными в данном разделе диссертации, являются:

- построение термодинамических моделей систем мочевины-биурет, вода-биурет и вода-мочевина и расчёт двойных фазовых диаграмм.
- результаты термодинамического моделирования конденсированных фаз и расчет изотермических и политермических сечений системы $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$.

Следует особенно отметить результаты работы, которые могут иметь прикладное использование:

- в работе показано, что полученные результаты структурных исследований могут быть использованы для проведения фазового анализа реальных удобрений в состав, которых входят нитрат и сульфат аммония, что позволит ускорить процессы определения составов удобрений в заводских лабораториях;
- разработан экспресс-метод определения содержания NH_4NO_3 в удобрениях методом ДСК, в основу которого положена пропорциональность сигнала ДСК при фазовом переходе 1-го рода количеству фазы: отношение площадей пиков на ДСК-кривой изучаемого образца и чистого нитрата аммония равно массовой доле свободного NH_4NO_3 .
- предложенные в работе термодинамические модели позволяют определить условия получения мочевины с пониженным содержанием биурета, с помощью анализа рассчитанной в работе поверхности ликвидуса системы $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты работы могут быть использованы как справочные данные (Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Институт сельского хозяйства и природных ресурсов Новгородского государственного университета имени Ярослава Мудрого, ФГБОУ ВПО Самарский государственный университет, НИИ Химии ННГУ им. Н.И.Лобачевского), при термодинамическом моделировании солевых систем (ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН, Санкт-

Петербургский государственный технологический институт (технический университет), ФГБОУ ВПО Самарский государственный технический университет) и при разработке новых видов удобрений (Российский государственный аграрный университет МСХА имени К.А.Тимирязева, ФГБОУ ВПО «Пермский Государственный национальный исследовательский университет», Государственное научное учреждение "Волгоградский научный, проектный и информационный центр разработки и внедрения новых удобрений и технологий в сельском хозяйстве", ОАО «ОХК «УРАЛХИМ», ОК «УРАЛКАЛИЙ»).

Ввиду практической значимости изученных в диссертации объектов и перспективности использованного подхода целесообразно продолжить физико-химические исследования многокомпонентных водно-солевых систем, обратив особое внимание на разработку физико-химических моделей изучаемых объектов.

Основные замечания

- 1) Существует достаточно большое количество литературных данных по энтальпии растворения мочевины в воде. Из работы не ясно, были ли использованы эти данные для оптимизации параметров при термодинамическом моделировании системы мочевины-вода. Было бы интересно сравнить результаты расчетов с экспериментальными значениями.
- 2) Из текста не очень понятно, почему автор приводит энтальпии фазовых переходов нитрата аммония в Дж/г, а не Дж/моль, в то время как для мочевины и биурета использована общепринятая размерность энтальпии процесса.
- 3) В тексте диссертации имеется ряд неточностей (или опечаток):
 - (а) в Табл. II.1-1 на стр. 12 допущена ошибка при записи параметров кристаллической решетки нитрата аммония модификации II;
 - (б) в таблице V.2-3 на странице 105 диссертационной работе, по всей видимости, допущена опечатка в данных по температуре плавления мочевины (указана температура 485.85 К, а не 405.85 К, как следует из результатов).

Заключение

В целом диссертационная работа Т.С. Бабкиной представляет собой завершённое научное исследование, выполненное на актуальную тему на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Отмеченные отдельные недостатки не являются принципиальными и не снижают научной значимости и высокой оценки рассматриваемой работы. Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для развития прикладной химической термодинамики. Выводы и рекомендации достаточно обоснованы. Реферат и публикации полно отражают содержание диссертации. Работа соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в редакции постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.13 № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор – Т.С. Бабкина - заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв составлен директором НИЦ «Термохимия материалов», к.т.н Хван Александрой Вячеславовной. Адрес: 119049 Москва, Ленинский проспект, 4, ГСП-1, НИТУ «МИСиС», НИЦ «Термохимия материалов»

Отзыв на диссертацию обсужден и утвержден на заседании научного коллоквиума НИЦ «Термохимия материалов» НИТУ МИСиС протокол № 11 от 23 января 2015 г.

Заместитель директора по науке и инновациям института

Экотехнологий и инжиниринга

К.т.н.

Петровский П.В.

Директор НИЦ «Термохимия материалов» НИТУ МИСиС

К.т.н.

Хван А.В.