

ОТЗЫВ

ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **Працковой Светланы Евгеньевны**
«**Моделирование термодинамических свойств расплавов системы Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^-** », представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность темы диссертации

Фазовый состав и термодинамические свойства многокомпонентных систем удобно характеризовать с помощью диаграмм состояния. Об исследуемых в работе оксидно-фторидных расплавах системы Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^- можно говорить на основе диаграмм состояния двух-, трех и четырех- и шестикомпонентной взаимной системы. На реакции взаимодействия между металлом и ионным расплавом (солевым расплавом, шлаком) существенно влияют термодинамические активности компонентов ионного расплава, также связанные с его структурой.

Поэтому решаемая в диссертации проблема моделирования термодинамических свойств расплавов системы Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^- несомненно заинтересует специалистов в области цветной и черной металлургии, теории металлургических процессов, термодинамики ионных растворов.

Сформулированная цель работы достигалась путем решения ряда задач, среди которых выделим следующие:

- общее термодинамическое описание системы;
- подбор энергетических параметров системы в рамках модели обобщенных «регулярных» ионных растворов;

- определение термодинамических характеристик веществ;
- расчет двойных и тройных диаграмм состояния шестикомпонентной взаимной системы; оценка термодинамических функций смешения и избыточных функций оксидно-фторидных расплавов;
- термодинамическая оценка сульфидной ёмкости синтетических шлаков системы CaO – CaF₂.

Отметим, что поставленные цель и задачи работы были достигнуты и во многом решены.

Давая общую техническую характеристику работы, отметим, что диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка цитированной литературы (138 работ отечественных и зарубежных авторов), приложения, содержит 170 страниц, в том числе 77 рисунков и 17 таблиц.

Достоверность и обоснованность выводов

Общие выводы в работе изложены в 5 пунктах. Они достоверны, полностью основываются на результатах теоретических исследований автора работы, подтверждаются экспериментальными литературными данными и не вызывают сомнений.

Научная новизна

1. Впервые оценены энтальпийные и энтропийные составляющие функций смешения и избыточных функций оксидно-фторидных расплавов шестикомпонентной взаимной системы Na⁺, Ca²⁺, Al³⁺ // O²⁻, F⁻.

2. Впервые построены двойные диаграммы состояния, отвечающие сечениям $\text{NaF} - \text{Na}_5\text{AlO}_4$, $\text{NaF} - \text{NaAlO}_2$, $\text{NaF} - \text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$, $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaAlF}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$.
3. Построена фазовая диаграмма системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{CaS}$.

Практическая ценность

Термодинамические данные, полученные в ходе данной работы, могут быть использованы специалистами в области металлургии для оценки эффективности процессов десульфурации с помощью синтетических оксидно-фторидных шлаков.

Оценка содержания диссертации

Во введении показана актуальность, сформулированы цели и задачи исследования, его научная новизна и практическая значимость. Представлены положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена обзору термодинамических моделей шлаковых расплавов. Подробно рассмотрены основные аспекты 10 молекулярных и ионных теорий, в том числе обобщенной теории «регулярных» ионных растворов, в рамках которой проводилось моделирование термодинамических свойств оксидно-фторидных систем.

Материал главы изложен грамотно с использованием большого числа литературных источников. В нем четко выражена точка зрения автора по рассматриваемому вопросу.

Во второй главе дано общее термодинамическое описание свойств расплавов системы Na^+ , Ca^{2+} , $\text{Al}^{3+} // \text{O}^{2-}$, F^- : химических потенциалов и термодинамических активностей компонентов, функций смешения и избыточных функций. Определены так называемые прямая и обратная

термодинамические задачи при моделировании равновесий с участием оксидно-фторидных расплавов.

Третья глава посвящена установлению значений энергетических параметров обобщенной модели «регулярного» ионного раствора к расплавам системы. Для этого использовались термодинамические характеристики чистых компонентов и соединений, экспериментальные фазовые диаграммы и калориметрические данные.

В **четвертой главе** рассмотрена термодинамика оксидно-фторидной системы Na^+ , Al^{3+} // O^{2-} , F^- . Рассчитаны диаграммы состояния всех возможных бинарных сечений, многие из которых отсутствуют в литературе. Впервые проведено моделирование энтальпийных и энтропийных функций смешения и избыточных функций расплавов.

В **пятой главе** также рассмотрена термодинамика системы Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^- . Построены диаграммы состояния всех бинарных разрезов, некоторые из них не являются квазибинарами. Выполнено моделирование функций смешения и избыточных функций. Показано, что в расплавах системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ при температурах сталеварения отмечается сильная концентрационная и температурная зависимости термодинамических свойств.

В **шестой главе** в плане возможного использования результатов моделирования термодинамических свойств ионных расплавов дана оценка серопоглотительной способности синтетических шлаков системы $\text{CaO} - \text{CaF}_2$.

В разделе «**Заключение**» обобщены теоретические данные, полученные в работе, и результаты их анализа. Следует отметить, что автору удалось достигнуть цели и решить задачи, которые были декларированы во вступительной части работы.

Замечания по содержанию диссертации

1. О какой «химической прочности» соединений (стр. 61) идет речь?
2. Как определялся порядок полинома в выражениях для температурной зависимости энергетических параметров модели?
3. При учете температурных зависимостей энергетических параметров полиномами третьей и четвертой степени должна резко возрасти погрешность расчетов.
4. По данным литературы в системе $Al_2O_3 - AlF_3$ возможно образование фазы $AlOF$, которая не учитывается в работе.
5. Неясно, учитывались ли полиморфные превращения $\alpha-Na_2O = \beta-Na_2O = \gamma-Na_2O$ в расчетах фазовых равновесий с участием оксида натрия.
6. Похоже, что программный пакет «Fact Sage» (стр. 71 – 73) – это своего рода «черный ящик» для стороннего пользователя.
7. По тексту диссертации отмечены опечатки.

Подтверждение опубликования основных результатов в печати

По теме диссертации 18 публикаций из них 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК. Это «Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия» (2 статьи), «Расплавы» (1 статья) и «Бутлеровские сообщения» (1 статья).

Соответствие содержания автореферата основным положениям диссертации

Автореферат соответствует основным положениям диссертационной работы, выдержан по форме и объему.

Заключение

Диссертационная работа Працковой Светланы Евгеньевны является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена задача моделирования термодинамических свойств оксидно-фторидных расплавов системы Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} // O^{2-} , F^- . Можно заключить, что работа **удовлетворяет** требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительством Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г, а ее автор **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой
общетехнических дисциплин ФГБОУ
ВПО «Челябинский государственный
педагогический университет»



ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ:
Специалист ОК

В.В. Викторов

ФИО: Викторов Валерий Викторович

Почтовый адрес: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 69.

Телефон: (351) 216 – 56 – 19

E-mail: viktorovvv.cspu@mail.ru