

ОТЗЫВ

ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА,

доктора технических наук, профессора **Брыкова Алексея Сергеевича**
на диссертацию **Федорова Алексея Томасовича** на тему
«Ионный состав и фазовые равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при
переработке алюминиевого сырья с повышенным содержанием калия», представленную на
соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности
1.4.4. «Физическая химия» (технические науки)

1. Актуальность темы диссертации

Развитие современных химико-металлургических производств неизменно сталкивается с необходимостью использования данных о равновесии в значимых (базовых) физико-химических системах, которые являются составной частью математических моделей технологических процессов и производственных комплексов в целом. При этом далеко не в каждом случае обеспечивается необходимая для этого степень изученности системы и возможность полноценного использования имеющихся данных в моделях и алгоритмах управления технологическими процессами. Говоря о системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ трудно переоценить её значение для металлургии и химической технологии, так как она является определяющей для всех щелочных способов производства глинозёма практически независимо от конкретного технологического варианта его производства и используемого сырья. Конечно, в наибольшей степени она имеет проявление при переработке нефелинового сырья, полевошпатовых пород и алунигов. В тоже время известны примеры накопления калия и в щелочных растворах при переработке бокситов способом Байера и его комбинированными вариантами. В последнее время значительный интерес к этой системе возник в связи с развитием технологических подходов для переработки алюмосиликатного сырья различного минералогического состава, которое объединяет одна общая черта, связанная с повышенным содержанием калия относительно более распространённого натрия в составе щелочных алюмосиликатов. В этой связи справедливо приходится говорить о развитии отечественной сырьевой базы алюминия и глинозёмного производства на основе рационального освоения таких сырьевых ресурсов. И здесь на первое место выходят риччорритовые породы Хибин, а также полевошпатовые породы Сыннырского горного массива по трассе БАМа в Забайкальском крае. Хорошо известна заинтересованность в таких источниках алюминия и в других странах, не обладающих собственными запасами высококачественных бокситов. Но не только это определяет значение рассматриваемой в диссертации системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, поскольку она имеет существенное влияние на качество металлургического глинозёма, строительных и огнеупорных материалов, а также коррозионную стойкость бетонов.

Такая многоплановость и востребованность этой системы определили интерес к её изучению в течение многих десятилетий, начиная с первых работ по исследованию равновесий в трёхкомпонентных системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, выполненных в тридцатые годы прошлого века, и до работ последних лет, ориентированных на глубокое физико-химическое осмысление этих равновесий с возможностью их термодинамического описания. Заметный вклад в изучение частных разрезов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, её

физических и физико-химических свойств был сделан в работах Ленинградского технологического института, ВАМИ, ИМЕТ РАН, Академии наук Армении и ряде других организаций. Несмотря на это остаётся значительное количество нерешённых вопросов в отношении как четырёхкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, так и её частных разрезов, связанных с ионным составом растворов, фазовыми равновесиями и возможностью их термодинамического описания. Именно эти вопросы применительно к технологически значимым условиям глинозёмного производства и стали предметом актуального исследования в представленной диссертации.

2. Структура и объем диссертации

Диссертация включает 136 страниц машинописного текста, стилистически выдержана и имеет четкую последовательность изложения. Диссертация состоит из 5 основных глав, а также оглавления, введения, библиографического списка из 179 наименований, и включает три приложения.

Во введении обоснована актуальность исследования, изложены цель, задачи и научная новизна работы. Дана оценка теоретической и практической значимости полученных научных результатов. Представлены теоретические и экспериментальные методы, использованные при выполнении научных исследований. Дана оценка степени обоснованности и достоверности полученных результатов, приведена формулировка положений, выносимых на защиту.

В первой главе представлен краткий анализ известных технологических способов переработки калийсодержащего сырья с получением глинозёма и попутной продукции, включая технологию комплексной переработки нефелиновых руд и концентратов, лейцитов, алунитов, полевошпатовых пород. Проанализировано значение данных о фазовых равновесиях в технологических системах глинозёмного производства при участии водных растворов и их физико-химических свойствах для оптимизации режимов технологических операций, достижения высоких технологических показателей и с позиций их использования при математическом описании технологического процесса. При этом обоснована потребность в дополнительном формировании экспериментальной базы данных о состоянии системы $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{An}^{n+}$, в описании её физических и физико-химических свойств, создании термодинамической модели этого равновесия, а также в достоверном описании ионного состава системы $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{An}^{n+}$ в зависимости от параметров состояния для технологически значимой области и её частных разрезов.

Во второй главе приведён анализ современных физико-химических данных и представлений, объясняющих природу отличий в свойствах водных растворов солей и оснований при участии ионов натрия и калия, что является существенным для переработки щелочных алюмосиликатов. Приведён анализ известных данных о фазовых равновесиях в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, её частных разрезах и близких аналогах. Выполнен статистический анализ состава равновесных алюминатных растворов на основе доступных литературных источников. Рассмотрены вопросы ионного состава алюминатных растворов, подходы и принципы математического моделирования фазовых равновесий при участии водных растворов в системах глинозёмного производства. Материалы данного раздела нашли

наиболее полное выражение в статье «Современное физико-химическое описание равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и ее аналогах», опубликованной в 2019 году в журнале «Записки Горного института» и вошедшей в список основных работ Федорова А.Т., опубликованных по теме диссертации под № 2 на стр. 20 автореферата.

В третьей главе приведены материалы методической проработки, определения и расчёта ионного состава равновесных алюминатных растворов применительно к модели с участием двух ионных форм алюминия по данным об изотермах растворимости в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и её частных разрезах. При этом использованы как известные данные о состоянии равновесия в частных системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, так и расчётные данные автора, полученные с использованием принципа аддитивности, справедливость которого подтверждена экспериментальными исследованиями. По сути, впервые предложена методика, основанная на использовании степени нелинейности изотерм растворимости в качестве меры и показателя усложнения ионного состава алюминатных растворов с изменением их концентрации. Данные результаты вошли в статью «Термодинамическое моделирование ионных равновесий при участии гиббсита в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ » и были опубликованы в 2022 году в журнале «Цветные металлы», а сама статья вошла в список основных работ Федорова А.Т., опубликованных по теме диссертации под № 1 на стр. 20 автореферата. Дополнительно в 2022 году данная методика была зарегистрирована в качестве результата интеллектуальной деятельности, как «Программа для расчёта ионного состава равновесных алюминатных растворов глинозёмного производства» с выдачей свидетельства о её регистрации (№6 в списке основных работ Федорова А.Т., опубликованных по теме диссертации на стр. 20 автореферата).

В четвертой главе приведены результаты экспериментального определения равновесного состава алюминатных растворов в частных разрезах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ с подходом к состоянию равновесия различными способами, включая разработку оригинальной ускоренной методики такого определения. При этом показана существенность влияния мольной доли калия на показатели гидролиза алюминатных растворов и сложность его механизма, исключающего возможность ускоренного установления равновесного состава. Также в данной главе доказана возможность расчётного определения равновесного состава на основе принципа аддитивности с хорошей и удовлетворительной сходимостью результатов расчёта и экспериментальных данных по материалам разработанной автором оригинальной методики. Материалы этого раздела диссертации в полной мере вошли в статью «Indicators and regularities of hydrolytic decomposition of metastable aluminate solutions in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ system», опубликованную в 2021 году в журнале «Non-ferrous Metals» (№3 в списке основных работ Федорова А.Т., опубликованных по теме диссертации на стр. 20 автореферата). Ещё одна статья автора «Расчёт и экспериментальное определение равновесного состава растворов в частных разрезах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ » была опубликована в 2022 году в №7 журнала «Цветные металлы» и по объективным причинам не вошла в список работ, приведённых в автореферате.

В пятой главе изложен авторский подход применительно к разработке термодинамической модели фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$,

учитывающий изменение ионного состава растворов в этой системе в зависимости от параметров её состояния. При этом определён алгоритм вычислительной процедуры, включающий использование метода последовательных приближений для нахождения ионной силы растворов и определения коэффициентов активности.

Заключение подводит итоги проведенных исследований с включением выводов и рекомендаций по использованию полученных результатов применительно к технологическим процессам глинозёмного производства при переработке сырья с повышенным содержанием калия.

В Приложениях содержатся подтверждающие документы, в том числе код программы для ЭВМ и Справка об использовании результатов кандидатской диссертации Фёдорова Алексея Томасовича по научной специальности 02.00.04 – Физическая химия.

3. Научная новизна работы

Детальная проработка и структурированность теоретических и экспериментальных исследований позволяет выделить следующие научные результаты, обладающие научной новизной с позиций специальности 1.4.4. «Физическая химия» (технические науки):

1. Разработана термодинамическая модель ионных равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при участии двух типов алюминатных ионов с расширением модельного представления о ионных равновесиях для участия трёх типов алюминатных ионов с учётом физико-химического принципа сплошности, что позволило рассчитать количественный ионный состав алюминатных растворов по известным экспериментальным данным о состоянии фазовых равновесий в частных разрезах указанной системы. При этом показано, что источником дополнительной информации, необходимой для определения ионных равновесий при участии двух типов алюминатных ионов является степень нелинейности изотерм растворимости.

2. Обоснована методика ускоренного определения фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ и её частных разрезах при подходе к состоянию равновесия снизу, использующая кинетическую модель асимптотического приближения к состоянию равновесия, что позволило установить приемлемую и хорошую сходимость экспериментальных результатов с результатами расчёта равновесного состава растворов на основе принципа аддитивности по данным о равновесии в частных разрезах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$.

3. Предложены универсальные принципы для разработки термодинамической модели фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, учитывающей изменение ионного состава растворов в зависимости от параметров её состояния. При этом определён алгоритм вычислительной процедуры, включающий использование метода последовательных приближений для нахождения ионной силы растворов и определения коэффициентов активности.

4. Практическая значимость работы подтверждена следующими факторами:

1. Разработана программа для расчёта на ЭВМ, позволяющая определять ионный состав алюминатных растворов, что создаёт условия для разработки уточнённых термодинамических моделей, востребованных при моделировании технологических процессов и производств, а также позволяет дать детальную проработку механизмов взаимодействия в системах глинозёмного производства при участии анионных комплексов алюминия различного состава.

2. Разработаны методические основы ускоренного определения фазовых равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, что создаёт необходимые условия для экспериментального определения изотерм растворимости в растворах с переменной мольной долей калия, необходимых в условиях отечественного производственного комплекса при переработке щелочных алюмосиликатов, а также при разработке и верификации термодинамических моделей таких равновесий. Заметным практическим значением обладает и возможность расчётного определения равновесных составов в указанной системе по данным о равновесии в её частных разрезах, что заметно расширяет возможности установления равновесий не только в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, но и её близких аналогах с учётом усложнения её состава при участии примесей в реальных технологических условиях.

5. Степень обоснованности и достоверности положений, выводов и рекомендаций работы

Нет сомнений в достоверности приводимых результатов, что подтверждает подробное изложение выполненных экспериментальных исследований. Степень обоснованности и достоверности полученных результатов подтверждается значительным объемом испытаний и детальной проработкой теоретических материалов с упором на проведенные ранее исследования в выбранной области. Экспериментальные исследования проведены с использованием высокотехнологичного лабораторного и аналитического оборудования, в том числе с использованием известных технологических стандартов для проведения испытаний в алюминиевой отрасли. Анализ полученных результатов с опорой на материалы ранее проведенных исследований, положения теории алюминатных растворов глинозёмного производства и фундаментальные законы физической химии в полной мере позволяет говорить об обоснованности предлагаемых выводов и защищаемых положений.

6. Оценка содержания диссертации, степень ее завершенности в целом и качество оформления

Диссертация Федорова Алексея Томасовича является законченной научно-квалификационной работой, а научные положения и выводы, предлагаемые автором, не противоречат базовым положениям физической химии, теории и технологии глинозёмного производства.

Материал по тексту диссертации изложен технически грамотно и соответствует требованиям к представлению научно-квалификационных работ на соискание учёной степени кандидата технических наук. Содержание диссертации в необходимой мере отражено в

автореферате и публикациях. Научные результаты, приведённые в диссертации Федорова Алексея Томасовича, в достаточной степени отражены в 6 печатных работах, 3 из которых опубликованы в высокорейтинговых журналах (Q2), входящих в международную базу цитирования Scopus. Получено свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2022615014. Программа для расчёта ионного состава равновесных алюминатных растворов глинозёмного производства / В.Н. Бричкин, А.Т. Федоров, А.Т. Федоров. Оpubл. 29.03.2022 г, Бюл. №4, заявитель: СПГУ.

7. Замечания по диссертационной работе

При анализе диссертационной работы возникли следующие вопросы и замечания:

1. Чем было обусловлено отсутствие систематических исследований фазовых и ионных равновесий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$?

2. В первой главе автор излагает подробную интерпретацию высокой метастабильной устойчивости алюминатных растворов с позиций термодинамической теории зародышеобразования Фольмера-Гиббса. Несмотря на действительную уникальность этого свойства, тем не менее возникает вопрос о целесообразности его теоретического рассмотрения, учитывая тематику диссертации.

3. Требуется пояснения методика, использованная для определения ионного состава равновесных растворов при участии трёх ионных форм алюминия.

4. Выполненные расчёты ограничены достаточно узкой областью концентраций и температур, а экспериментальные исследования выполнены только при температуре 60 °С. Чем обусловлен выбор параметров системы?

5. Чем можно аргументировать использование уравнения Дэвиса при разработке термодинамической модели (глава 5)? Могут ли быть применены другие подходы?

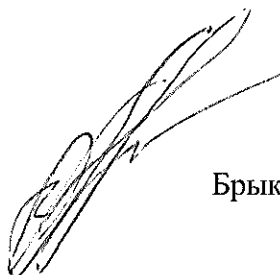
Указанные замечания и вопросы по диссертационной работе Федорова Алексея Томасовича не ставят под сомнение качество и основное содержание выполненного исследования, ценность полученных результатов и выводов. Сами замечания и вопросы скорее носят дискуссионный характер и отчасти являются пожеланиями с позиций более точного и глубокого понимания полученных результатов и перспектив дальнейшего развития данного научного направления.

Заключение

Диссертация «Ионный состав и фазовые равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при переработке алюминиевого сырья с повышенным содержанием калия», посвящена решению актуальной научной задачи установления ионных и фазовых равновесий в технологически значимой системе глинозёмного производства, в том числе с позиций разработки термодинамической модели такого равновесия, а изложенные в ней результаты обладают научной новизной, теоретической и практической значимостью. Диссертация в целом, содержит необходимые квалификационные признаки и полностью отвечает требованиям раздела 2 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-

Петербургский горный университет», утвержденного приказом ректора Горного университета от 20.05.2021 № 953 адм. (ред. от 29.10.2021 № 2098 адм), а ее автор – Федоров Алексей Томасович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.4. «Физическая химия» (технические науки).

Официальный оппонент
доктор технических наук,
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский
государственный технологический институт
(Технический университет)»,
кафедра химической технологии
тугоплавких неметаллических и силикатных
материалов, профессор



Брыков Алексей Сергеевич

Дата 15.09.2022

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет)»
190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А;
тел.: 8 (921) 355-31-50, brykov@yahoo.com

Подпись *Брыкова А.С.*
Начальник отдела кадров

