

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу

Усмонова Мухаммадсалима Бозоровича

на тему: «Фазовые равновесия и растворимость
в системе $\text{Na},\text{Ca}/\text{SO}_4,\text{CO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ при 0
и 25 °C», представленной на соискание ученой

степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Одним из приоритетных направлений современной неорганической химии является исследование сложных водно-солевых систем, установление закономерностей состояния фазовых равновесий и растворимости в них. Известно, что многокомпонентные системы лежат в основе многих природных и технических объектов, поэтому результаты таких исследований необходимы для разработки оптимальных условий переработки природного и технического сырья. Диссертационная работа Усмонова М.Б. посвящена этой актуальной задаче, имеет научно-теоретическое и большое прикладное значение. Следует отметить высокую значимость работы для Таджикистана, где имеется большой запас сложного технического сырья и жидких отходов производства алюминия.

Новизна работы состоит в следующем.

- С использованием метода трансляции определены возможные фазовые равновесия в пятикомпонентной системе $\text{Na},\text{Ca}/\text{SO}_4,\text{CO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$, составляющих её четырёхкомпонентных системах: $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaF}-\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4-\text{CaCO}_3-\text{CaF}_2-\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na},\text{Ca}/\text{SO}_4,\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na},\text{Ca}/\text{SO}_4,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na},\text{Ca}/\text{CO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °C с последующим построением их замкнутых фазовых диаграмм.
- Построенные диаграммы фазовых равновесий фрагментированы по областям кристаллизации отдельных равновесных фаз (для четырехкомпонентного уровня) и совместной кристаллизации двух фаз (для пятикомпонентного уровня).
- Изучена растворимость в системе $\text{Na},\text{Ca}/\text{SO}_4,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °C, в системе $\text{CaSO}_4-\text{CaCO}_3-\text{CaF}_2-\text{H}_2\text{O}$ при 25 °C и на основании полученных данных впервые построены их диаграммы.

Диссертационная работа выполнена согласно плану НИР «Определение фазовых равновесий в многокомпонентной системе из сульфатов, карбонатов, гидрокарбонатов, фторидов натрия и калия» (№ ГР 0109 ТД 809).

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных, планировании и проведении теоретических и экспериментальных исследований, обработке, обобщении и анализе полученных результатов, формулировании выводов, подготовке и публикации научных статей.

Диссертационная работа Усмонова М.Б представляет собой рукопись, изложенную на 126 страницах компьютерного набора, состоит из введения, 4-х глав и выводов, содержит 39 рисунков и 38 таблиц, список цитируемой литературы включает 111 наименований.

В первой главе рассмотрены основные методы исследования многокомпонентных систем, физико-химический анализ, позволяющий устанавливать взаимодействие между их компонентами с последующим построением диаграмм состояния (растворимости, плавкости) или диаграмм фазовых равновесий. Отмечено, что системы, содержащие до четырёх компонентов, изображаются геометрическими фигурами реального пространства. При увеличении количества компонентов более четырёх системы усложняются, растёт число факторов, влияющих на состояние равновесия, геометрических образов (нонвариантных точек, моновариантных кривых, дивариантных полей).

Показано, что с использованием в теории и практике физико-химического анализа принципа совместимости, метода трансляции появились новые возможности исследования фазовых равновесий в многокомпонентных системах. Согласно методу трансляции геометрические образы n компонентных систем, транслируясь на уровень $(n+1)$ компонентного состава, трансформируются и, согласно законам топологии, с соблюдением правила фаз Гиббса, взаимно пересекаясь, образуют элементы строения системы на этом уровне компонентности.

Впервые исследована пятикомпонентная система, которая включает следующие четырехкомпонентные: $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaF}-\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4-\text{CaCO}_3-\text{CaF}_2-\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na},\text{Ca//SO}_4,\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na},\text{Ca//SO}_4,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na},\text{Ca//CO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ и трёхкомпонентные: $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaF}-\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaF}-\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4-\text{CaF}_2-\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaCO}_3-\text{CaF}_2-\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaF}-\text{CaF}_2-\text{H}_2\text{O}$ системы. Представлены основные сведения о состоянии изученности пятикомпонентной системы $\text{Na},\text{Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$, составляющих её четырёх- и трёхкомпонентных систем .

Во второй главе представлены данные, полученные методом трансляции при 0°C для пятикомпонентной системы $\text{Na},\text{Ca//SO}_4,\text{CO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ и её четырёхкомпонентных систем: $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaF}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4-\text{CaCO}_3-\text{CaF}_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na},\text{Ca//SO}_4,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na},\text{Ca//SO}_4,\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na},\text{Ca//CO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$, даются сведения о нонвариантных точках уровня четырёхкомпонентного состава. На основании полученных результатов построена диаграмма

фазовых равновесий системы $\text{Na},\text{Ca}/\text{SO}_4,\text{CO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ при 0 °C на уровне четырёхкомпонентного состава в виде «развёртки» призмы, а также её схематический вид после объединения идентичных полей кристаллизации равновесных твёрдых фаз. Диаграмма в дальнейшем может служить матрицей для нанесения на неё элементов строения системы на уровне пятикомпонентного состава.

В третьей главе представлены данные, полученные методом трансляции для пятикомпонентной системы $\text{Na},\text{Ca}/\text{SO}_4,\text{CO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ при 25 °C. Установлено, что в составляющей трёхкомпонентной системе $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaF}-\text{H}_2\text{O}$ с повышением температуры до 25 °C появляется новая фаза – смешанная соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaF}$, известная под названием шейлерит (Шр). Это, согласно принципа соответствия, способствует появлению дополнительных геометрических образов.

Описаны равновесия в четырёхкомпонентных системах: $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaF}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4-\text{CaCO}_3-\text{CaF}_2-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na},\text{Ca}/\text{SO}_4,\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na},\text{Ca}/\text{SO}_4,\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$, обнаружены нонвариантные точки уровня четырёхкомпонентного состава пятикомпонентной системы при изученной температуре. Построена диаграмма фазовых равновесий изученной системы на уровне четырёхкомпонентного состава в виде «развёртки» призмы и её схематический вид после объединения идентичных полей кристаллизации равновесных твёрдых фаз. Установлено, что для исследованной системы на уровне четырёхкомпонентного состава характерно наличие девяти дивариантных полей (поля кристаллизации индивидуальных твёрдых фаз), двадцати одной моновариантных кривых (кривые совместной кристаллизации двух фаз) и четырнадцати нонвариантных точек (точки совместной кристаллизации трех фаз).

Для прогнозирования фазовых равновесий в пятикомпонентной системе $\text{Na},\text{Ca}/\text{SO}_4,\text{CO}_3,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ при 25°C построена схематическая диаграмма фазовых равновесий. Анализ построенной диаграммы показывает, что для изученной системы характерно наличие двадцати двух дивариантных полей, двадцати одной моновариантных кривых и семи нонвариантных точек.

В четвертой главе диссертации показано, что прогнозирование фазовых равновесий в многокомпонентных системах методом трансляции значительно облегчает их экспериментальное исследование, экономится время и материалы. Предварительное прогнозирование фазовых равновесий на геометрических образах, так же, позволяет установить возможные оптимальные условия (параметры) их реализации.

Кроме того, описана методика определения растворимости в нонвариантных точках, установленных методом трансляции, представлены экспериментальные данные исследования растворимости четырёхкомпонентных систем. Например, впервые экспериментально изучена растворимость системы $\text{Na},\text{Ca}/\text{SO}_4,\text{F}-\text{H}_2\text{O}$ при 0 °C. На основании полученных результатов была построена её диаграмма растворимости.

Показано, что поле кристаллизации флюорита (CaF_2) при 0 °C занимает значительный объём, что указывает на его малую растворимость.

Изучена растворимость в нонвариантных точках системы $\text{Na,Ca/SO}_4\text{F-H}_2\text{O}$ при 25 °C, впервые построена её диаграмма, солевая часть которой имеет вид равностороннего четырехугольника. Установлено, что поле кристаллизации Фо - флюорита (CaF_2), так же как при 0 °C, занимает значительную часть диаграммы растворимости, что указывает на её малую растворимость. Впервые изучена растворимости системы $\text{CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-CaF}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25 °C, построена её диаграмма растворимости, солевая часть которой имеет вид равностороннего треугольника.

Сделан очень большой объем расчетной и экспериментальной работы. Результаты, полученные соискателем, являются новыми и завершенными, выводы сформулированы аргументировано. Основные положения диссертационной работы отражены в автореферате. По материалам диссертационной работы опубликовано 13 статей, в том числе 9 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ и 11 тезисов докладов. Опубликованные работы, действительно, отражают основное содержание диссертации. Работа написана очень хорошо, понятно, оформлена аккуратно.

При чтении диссертационной работы и автореферата возникли следующие замечания и пожелания.

1. В тексте автореферата имеются технические ошибки под рисунками (стр. 10, 11, 14, 16, 20).
2. Список использованной литературы содержит цитированные работы, которые не имеют страниц: страница 120, работы 53 и 63.
3. В диссертационной работе суть метода трансляции можно было бы описать подробнее.
4. Было бы желательно продолжить исследование данной системы и при других изотермах

Возникшие замечания нисколько не снижают теоретическую и высокую практическую значимость выполненной работы. Диссертационная работа **Усмонова М.Б.** представляет собой завершенное научное исследование, а полученные результаты, без сомнения, достоверны.

По своему содержанию и объёму работа **Усмонова Мухаммадалима Бозоровича** отвечает критериям пункта 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения ему

ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-
неорганическая химия.

Д.х.н., профессор кафедры физической
и коллоидной химии Таджикского
национального университета

Рахимова Мубаширхон

Подпись д.х.н., профессора кафедры физической и коллоидной химии
химического факультета ТНУ Рахимовой Мубаширхон
заверяю:

Начальник отдела кадров ТНУ



Сироджиддини Эмомали

Адрес: 734025, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17, химический факультет ТНУ,
E-mail: muboshira09@mail.ru; тел. 918-76-90-70