

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации 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

Работа Бабкиной Т. С. посвящена актуальной проблеме производства азотных удобрений на основе карбамид-аммиачной селитры (КАС). Эти удобрения содержат легко усвояемый растениями азот, удобны для внесения в почву, хорошо растворяются и могут быть использованы как жидкие удобрения. Для оптимизации существующих производств, разработки новых типов удобрений, определения условий их получения и хранения необходимо располагать сведениями о фазовых равновесиях в системах разной компонентности на основе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}$ . Расчёты фазовых диаграмм, их сечений и проекций, которым и посвящена работа, могут стать альтернативой существующим способам получения информации о фазовых равновесиях в многокомпонентных системах, интересующих технологов.

Целью работы Бабкиной Т. С. было получение экспериментальных данных о свойствах фаз и фазовых равновесиях, необходимых для оптимизации условий синтеза и хранения азотных удобрений на основе нитрата аммония и мочевины. Эти данные использованы для построения термодинамических моделей и расчёта фазовых диаграмм многокомпонентных систем, содержащих в числе прочих компонентов  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ,  $(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

В процессе реализации заявленной цели были решены следующие задачи: определены и уточнены параметры стабильности индивидуальных компонентов  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ,  $(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$  на основе результатов термоаналитических измерений; экспериментально определены координаты солидуса и ликвидуса в бинарных подсистемах; изучены свойства стехиометрических соединений, образованных нитратом и сульфатом аммония; мочевиной, биуретом и водой; рассчитаны параметры термодинамических моделей фаз бинарных подсистем и проверена возможность описания свойств тройных фаз на основе бинарных параметров взаимодействия; произведён расчёт фазовых равновесий в бинарных и тройных системах; осуществлена экспериментальная проверка корректности прогноза условий равновесия в системах большей компонентности с помощью определённых наборов параметров моделей.

Экспериментальная часть работы выполнена методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и методом давления пара. Для идентификации соединений использованы методы рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализа, ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и элементного анализа. Расчёты фазовых равновесий проводились с помощью программного комплекса TernAPI, разработанного в лаборатории химической термодинамики МГУ; для определения параметров термодинамических моделей и проведения вспомогательных вычислений использован пакет программ MatLab.

В ходе исследований автором впервые оценена температура и энтальпия плавления биурета; определены давления насыщенных паров над растворами систем  $\text{H}_2\text{O} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ ; получены монокристаллы  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , синтезирована стехиометрическая фаза  $(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH} \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$  и охарактеризована термическая устойчивость этих соединений; определены структуры смешанных солей  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; проведено термодинамическое моделирование фаз систем  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; рассчитаны поли- и изотермические сечения фазовой диаграммы системы  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ . Получены новые данные, дополняющие и уточняющие имеющиеся в литературе сведения относительно влияния различных факторов на полиморфные переходы нитра-

та аммония; координат солидуса и ликвидуса в системах  $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$  и границ твёрдых растворов в системе  $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Предложены новые методики оценки энтальпии и температуры плавления биурета при сопряжении процессов его плавления и разложения; оценки содержания несвязанного нитрата аммония в образцах азотных удобрений методом ДСК.

Таким образом, цель и задачи работы выходят за рамки чисто научных задач, имеют большое научное и прикладное значение, а тему диссертационной работы безусловно следует признать актуальной как в научном, так и в практическом отношениях.

По работе имеются следующие замечания и вопросы:

1. Из текста автореферата не понятно, какие вещества использованы для проведения исследований, каково содержание основного вещества в них.

2. Автором решена задача по определению содержания несвязанного нитрата аммония в удобрениях. Возможно ли определить содержание примеси биурета в жидких удобрениях использованными автором методами исследований?

Сделанные замечания носят частный характер и не затрагивают основных результатов работы.

Считаю, что диссертационная работа Бабкиной Татьяны Сергеевны имеет научную новизну и практическую значимость, а диссертант заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Зав. кафедрой неорганической химии ПГНИУ  
доктор химических наук, профессор

 С.А. Мазунин  
*2 февраля 2011*

Сергей Александрович Мазунин, 614068, г. Пермь, ул. Петропавловская, д. 119, к. 34. Тел.: +7 (342) 246-65-54, e-mail: [smazunin@psu.ru](mailto:smazunin@psu.ru). Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Пермский государственный национальный исследовательский университет, заведующий кафедрой неорганической химии.

