

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу ПОРТНЯГИНА Арсения Сергеевича “МЕТОД АНАЛИЗА КИНЕТИКИ МНОГОСТАДИЙНЫХ ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАММИРУЕМЫХ ПРОЦЕССОВ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА”, представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

С развитием новых экспериментальных физико-химических методов иногда возникают обстоятельства, при которых теоретические основы метода отстают от технических средств. Именно такую ситуацию описывает соискатель в разделе **введение** для случая метода температурно-программируемого восстановления (ТПВ). Благодаря высокому уровню контроля и управления такими параметрами реакционной среды, как скорость развертки температуры, концентрация и величина потока восстановителя (водорода), метод ТПВ нашел широкое применение при изучении влияния структуры, морфологии и других свойств на реакционные способности функциональных материалов. Однако, этот метод ограничен качественным рассмотрением кривых ТПВ для многостадийной реакции восстановления оксидов металлов переменной валентности. Главная причина качественного использования кривых ТПВ – отсутствие подходов в получении оптимальных кинетических параметров гетерогенной многостадийной неизотермической реакции восстановления (энергия активации, предэкспоненциальный множитель, функция относительной удельной поверхности). Эта фундаментальная проблема ясно сформулирована автором во **введении**. Я полагаю, что **актуальность** данного исследования состоит в решении этой проблемы, т.е. в наполнении метода ТПВ теоретическим содержанием. Именно так формулируется цель диссертации – разработка универсального метода анализа кинетики температурно-программируемого восстановления оксидов многовалентных металлов потоком водорода. Забегая вперед, отмечу, что автором диссертации, совместно с коллегами, удалась разработка метода получения оптимальных кинетических параметров многостадийных реакций, проводимых в неизотермических условиях, что продемонстрировано на реакциях восстановления оксидов железа и марганца в потоке водорода. **Научная новизна** диссертационной работы, на мой взгляд, заключается, прежде всего, в решении сформулированной проблемы, т.е. автором предложен полуэмпирический подход получения оптимальных кинетических параметров многостадийной реакции из кривой ТПВ. С использованием разработанного метода в диссертации показано влияние морфологии исследуемых

оксидов на кинетические параметры восстановления и, прежде всего, на предэкспоненциальный множитель. **Практическую значимость** работы я также вижу, в первую очередь, в разработанном диссертантом методе, т.к. каждый исследователь, имеющий аппаратуру ТПВ, желает получить кинетические параметры изучаемой реакции, поскольку эти параметры имеют существенное значение, как для понимания механизма реакции, так и для практических расчетов геометрии химического реактора, технологического режима и экономической эффективности. В этой связи отмечу также, что работа поддерживалась грантами РФФИ (№ 14-03-90101, № 18-03-00407) и РНФ (№ 17-73-20097). На мой взгляд, высокая степень **достоверности** результатов работы, полученных А.С. Портнягиным не вызывает сомнений. Она опирается на использование комплекса традиционных и новейших методов исследования материалов: ТПВ, низкотемпературная адсорбция азота, ртутная порометрия, растровая электронная микроскопия, рентгеновская дифракция, атомно-абсорбционная спектрометрия, лазерная дифрактометрия и гравиметрия. Для поиска оптимальных значений кинетических параметров реакций восстановления оксидов железа и марганца Арсений Сергеевич убедительно аргументировал использование методов адаптации ковариационной матрицы и Нелдера-Мида.

Результаты работы представлялись и обсуждались диссертантом на 6 конференциях международного и национального уровня. По материалам диссертации опубликованы 8 печатных работ, 6 из них – в рецензируемых журналах, рекомендованных перечнем ВАК.

Общий объем диссертации составляет 136 страниц, включая список литературы (122 наименований), 25 рисунков, 7 таблиц, введение, пять глав и заключение.

Первая глава представляет собой хорошо написанный в литературном отношении обзор, посвященный, в первую очередь, методу ТПВ. Уделено должное внимание подборке оптимизации экспериментальных параметров для данного метода. Из этого раздела следует, что получение кривых ТПВ, которые бы отражали тонкие нюансы процесса восстановления оксидов, является экспериментальным искусством, которым владеет диссертант. В обзоре уделяется внимание одной из ключевых проблем гетерогенного восстановления оксидов металлов – изменению удельной поверхности исследуемого оксида в зависимости от степени его конверсии. На странице 26 приведена сводная таблица функций, характеризующих механизм гетерогенных реакций, а также интегралы от обратных функций. Эта таблица демонстрирует широкий спектр, рассматриваемых в литературе механизмов гетерогенных реакций. К сожалению, диссертант не указывает литературные источники этой таблицы. В литературном обзоре дается критический анализ методам Фридмана, Озавы-Флинна-Уолла, Киссинджера и

методу нелинейной минимизации для нахождения кинетических параметров неизотермической реакции (энергия активации, предэкспоненциальный член) с учетом функции конверсии. В результате критического рассмотрения Арсений Сергеевич приходит к справедливому выводу, что многообразие функций конверсии для одной и той же реакции с использованием одних и тех же данных порождает многообразие пар кинетических параметров "энергия активации – предэкспоненциальный множитель". Выходом из сложившейся ситуации в работе предлагается универсальный полуэмпирический метод, который использует сплайн-функции третьей степени для интерполяции функции, характеризующей относительную удельную поверхность. Данный метод был применен для описания процессов восстановления оксидов железа, керамики на основе трехвалентного оксида железа и оксидов марганца. Поэтому в литературном обзоре дано краткое описание особенностям процесса восстановления данных оксидов в неизотермических условиях. Следует отметить, что в обзоре, за исключением одной публикации, не рассматриваются работы отечественных исследователей, что является недостатком диссертационной работы. Несмотря на это замечание, следует признать, что диссертант убедительно показал, что в настоящее время отсутствует объективный метод анализа неизотермической кинетики восстановления оксидов железа и марганца. Этот пробел в знаниях восполнен Портнягиным А.С. с коллегами.

Во второй главе дана характеристика и подготовка оксидов железа (III) и марганца (IV), которые использовались в экспериментах. Указывается, что исходным оксидом железа (III) был минерал гематит, который предварительно прокаливался при 600, 700 и 800 °С. Исходный оксид марганца (IV) был синтезирован восстановлением перманганата калия перекисью водорода и идентифицирован как бернессит. Этот минерал подвергался рециклингу (адсорбция/десорбция), частичному восстановлению гидразином, а также водородом при температуре 250 °С в течение 0.5 и 2.5 часов. На мой взгляд, при подготовке образцов оксидов марганца уместно было бы воспользоваться сведениями о термической устойчивости оксидов марганца, которые опубликованы, например, отечественными авторами – Роде Е.Я. "Кислородные соединения марганца", М.: Изд-во АН СССР. 1952. 399 с.; Новиков, Г.В. и Богданова О.Ю. Трансформации рудных минералов океанских железомарганцевых отложений различного генезиса при нагревании. // Литология и полезные ископаемые, 2007. № 4. С. 339-355. Такие сведения важны для учета возможной трансформации бернессита в другие минералогические формы.

В этой главе приводятся краткие сведения об экспериментальных методах, которые применялись в диссертационной работе (ТПВ, низкотемпературная адсорбция азота, ртутная порометрия, сканирующая электронная микроскопия, ФИП-нанотомография, рентгенофазовый анализ, термогравиметрия, лазерная дифрактометрия). Диссертантом дано обоснование почему свой выбор для оптимизации функций нескольких переменных он остановил на методе Нелдера-Мида. Глава заканчивается кратким описанием ионообменной сорбции Sr^{2+} бернесситом из искусственной морской воды. Состав искусственной морской воды не приведен, но дана ссылка на рецепт, предложенный в работе (Kesler S.E. et al. Ore Geology Reviews, 2012. V. 48. С. 55-69.). Однако в указанной диссертантом работе я не обнаружил рецепта приготовления искусственной морской воды.

В третьей главе дается описание метода кинетического анализа ТПВ на примере восстановления гематита с четырьмя разными морфологическими структурами. Исходным уравнением для кинетического анализа кривых ТПВ является уравнение для скорости гетерогенной реакции, которая определяет общую скорость процесса (уравнение (3.1)). Кинетические константы для каждой стадии процесса собственные и определяются уравнением Аррениуса. В этой главе автором предложен вывод уравнения для целевой функции (уравнение (3.50)), которая дает единообразное описание процесса ТПВ. Минимизация целевой функции дает значения кинетических параметров процесса. Для минимизации функции использовались метод адаптации ковариационной матрицы (на начальном этапе) и метод Нелдера-Мида (на конечном этапе). Универсальность подхода, предложенного диссертантом, состоит в том, что в расчетный алгоритм включена функция изменения относительной удельной поверхности в процессе восстановления оксидов металлов (конверсионная функция). В отличие от предыдущих работ (таблица 1), эта функция исходно не задана. Она находится с помощью кубических сплайнов, а также регуляционных параметров, которые позволяют минимизировать изменения относительной удельной поверхности и осцилляций относительно удельной поверхности, что является разумным допущением при нахождении устойчивого решения. Самостоятельным важным разделом в этой главе является теория изменения относительной удельной поверхности оксида в зависимости от степени конверсии. Для меня этот раздел был труден для восприятия, т.к. диссертантом часто использовались одинаковые обозначения для разных параметров, что является недостатком изложения материала. Уместным было бы со стороны диссертанта отметить число используемых в расчетах узлов сплайна и экспериментальных точек.

В этой главе на основе ТПВ – кривых и разработанного теоретического метода были получены кинетические параметры (энергии активации и предэкспоненциальный множитель) реакции восстановления гематита, приготовленного с исходно разной удельной поверхностью (таблица 2). Таблица 2 демонстрирует узкий интервал энергий активации разных образцов гематита, в отличие от метода Фридмана, что говорит в пользу разработанного диссертантом метода анализа неизотермической кинетики. Полученные предэкспоненциальные множители находятся в линейной зависимости от удельной поверхности исследуемых образцов, что ожидаемо, согласно соотношению (3.6). Поэтому я согласен с выводом диссертанта, который он пишет на стр. 81: "...узкий интервал полученных энергий..., низкая дисперсия теоретических кривых от экспериментальных и независимость результатов анализа от исследуемого образца позволяют считать полученные кинетические параметры близкими к истинным". Более того, в работе получены уникальные кривые изменения относительной удельной поверхности от степени конверсии каждого из оксидов (гематит, магнетит, вюстит), которым дано разумное объяснение. В работе решена обратная задача – получено распределение частиц по размерам на основе разработанного метода и экспериментальных данных ТПВ. Модельное распределение частиц по размерам разумно согласуется с экспериментальными данными (рис. 13), что доказывает объективность полученных Арсением Сергеевичем кинетических параметров гетерогенной реакции восстановления на основе экспериментальных ТПВ кривых и разработанного им теоретического метода анализа. Таблица 2, рисунки 12 и 13 отражают успех метода и диссертации в целом. Очевидно, что на пути к этому успеху были трудности вычислительного свойства, именно отсюда возникла необходимость в регуляционных параметрах. К сожалению, эти трудности оказались скрытыми от читателя.

В четвертой главе изучались структурные неоднородности керамики на основе оксида железа (III) разными экспериментальными методами (низкотемпературная адсорбция азота, ртутная порометрия, РЭМ/ФИП-томография), а также привлекался метод ТПВ-кривых, которые анализировались подходом, разработанным автором. В диссертации справедливо отмечается, что высокий интерес к керамикам, полученным искровым плазменным спеканием (ИПС), обусловлен получением материалов, структура которых упорядочена на микро- и нано- уровнях, что открывает новые возможности в разработке функциональных материалов. Из сравнения отношения удельных поверхностей, полученных методом БЭТ для гематита и керамики с отношением предэкспоненциальных множителей, найденных из анализа ТПВ кривых, диссертант пришел к выводу о существовании закрытых пор в керамике, которые не регистрируются

методом БЭТ. Этот вывод подтвердился прямыми исследованиями методом РЭМ/ФИП томографии. Диссертант приходит к выводу, что ТПВ метод позволяет дать полуколичественную оценку сохранения наномасштабной структуры исходного порошка в результате ИПС. С этим выводом я согласен.

В пятой главе экспериментальный метод ТПВ и разработанный Арсением Сергеевичем теоретический метод были применены к изучению важного класса соединений – оксидов марганца. Существует широкий круг исследований, которые связаны между собой изучением физико-химических, кристаллографических и морфологических свойств оксидов марганца. Основные направления этих исследований перечислены в данной главе. Наиболее интересным для диссертанта является направление, развиваемое школой В.А. Авраменко – извлечение радиоактивных изотопов из водной среды. В данном случае автор рассматривает извлечение изотопов стронция из морской воды бернесситом, разным способом обработанным. Четыре варианта обработанного бернессита и один необработанный исследовались методом ТПВ и авторским кинетическим анализом. В работе справедливо отмечено, что в сравнении с оксидами железа, интерпретация кинетики гетерогенного восстановления оксидов марганца в большей степени осложнена, поскольку стадии восстановления двуокиси марганца до двухвалентного оксида марганца протекают в более узком температурном интервале. Кинетические характеристики и результаты удельной поверхности разным способом обработанных трех типов бернесситов согласуются с тенденцией, ранее найденной для оксидов железа, т.е. предэкспоненциальный множитель тем выше, чем больше удельная поверхность оксида. Однако, в эту тенденцию не укладываются два бернессита, подвергнутые частичному восстановлению при 250 °С. Также отмечено, что именно для этих образцов существенно отличается зависимость относительной удельной поверхности от степени конверсии (рис. 24а), смещается температура их восстановления в сторону увеличения. Эти образцы также проявляют наименьшую активность в извлечении стронция из морской воды. Диссертант полагает, что энергия активации для этих образцов другая. С этим я согласен, т.к. бернессит при температурах выше 180 °С превращается в минерал вернадит (Новиков Г.В., Богданова О.Ю. Литология и полезные ископаемые, 2007. №4. С. 339-355). Необходимо отметить, что при обсуждении извлечения стронция посредством ионообменной адсорбции уместно цитирование работ, посвященных ионному обмену на оксидах марганца, например, Новикова Г.В. (Ионообменные свойства рудных минералов железомарганцевых образований Мирового океана. М.: дисс. на соискание уч. степени д.г.-м.н.).

По каждой главе мной сделаны замечания, которые относятся, главным образом, к форме изложения материала. Понятно, что эти замечания не затрагивают основных достижений представленной работы, которые сформулированы в разделе **заключение** и с которыми я согласен.

Предложенный диссертантом подход к исследованию кинетики гетерогенных неизотермических реакций выглядит перспективным к изучению восстановления окислов металлов монооксидом углерода, а также к реакциям гетерогенного окисления металлов.

Диссертация Арсения Сергеевича написана ясным языком, с интересом читается. Работа в большей степени выиграла бы при более детальном изложении процедуры установления числа узлов в сплайне. Основное содержание работы изложено в **8-и** **статьях**, шесть из которых опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК. **Автореферат** отражает содержание диссертации. В целом я оцениваю работу как важный шаг в понимании кинетики гетерогенных неизотермических реакций.

Диссертационное исследование А.С. Портнягина соответствует защищаемой специальности – физическая химия. Диссертация удовлетворяет требованиям к кандидатским диссертациям и критериям ВАК РФ. Автор, несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности – 02.00.04 физическая химия.

18 сентября 2019 г.

П.Я. Тищенко

Тищенко Павел Яковлевич, доктор химических наук по специальности 02.00.04, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией гидрохимии, ФГБУН Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичева ДВО РАН
690041 г. Владивосток, ул. Балтийская, 43,
Тел./факс: +7(423) 231-30-92, 231-25-73; travel@poi.dvo.ru

