ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Кеслер Ксении Олеговны

«Теплофизические свойства расплавленных галогенидных смесей, содержащих хлорид и фторид церия»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Общая характеристика работы.

Диссертационная работа К.О. Кеслер посвящена экспериментальному исследованию теплофизических свойств расплавленных галогенидных смесей на основе хлорида и фторида церия. В работе установлены температурные и концентрационные зависимости теплопроводности, изобарной теплоёмкости и температуропроводности расплавов систем $CeCl_3$–MCl (M = Li, Na, K, Rb, Cs) и (1-n)FLiNaK–nCeF_3 в широких температурных интервалах, представляющих интерес для металлургии и энергетики.

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения; содержит 116 страниц машинописного текста, 29 рисунков и 13 таблиц. Каждая глава заканчивается выводами, библиографический список включает 248 ссылок.

В первой главе диссертации выполнен систематический анализ литературных данных по методам измерения теплопроводности и теплоёмкости расплавленных солей, а также по теплофизическим свойствам галогенидов щелочных и редкоземельных металлов. Показано, что для систем $CeCl_3$–MCl и FLiNaK–CeF_3 экспериментальные данные по теплопроводности, теплоёмкости и температуропроводности либо отсутствуют, либо представлены разрозненными и плохо согласующимися результатами. Обоснован выбор объектов исследования и показана необходимость получения новых, воспроизводимых экспериментальных данных в широких температурных и концентрационных интервалах.

Во второй главе подробно изложена экспериментальная методика работы, отличающаяся высокой степенью проработанности. Реализован комплекс процедур подготовки высокочистых индивидуальных галогенидов и их смесей, включая синтез безводного трихлорида церия, многоступенчатую очистку солей и аттестацию фазового состава методами ДСК и РФА. Существенным является детальный анализ источников систематических и случайных погрешностей при измерении теплопроводности и теплоёмкости расплавов, а также обоснование применимости стационарного метода коаксиальных цилиндров для изучения расплавленных солевых систем с различной оптической плотностью.

В третьей главе впервые получены температурные и концентрационные зависимости коэффициентов удельной и молярной теплопроводности расплавов систем $CeCl_3$–MCl (M = Li, Na, K, Rb, Cs) и FLiNaK–CeF_3. Выполнена экспериментальная оценка радиационного вклада в теплопроводность расплавленных смесей FLiNaK и 0,85FLiNaK–0,15CeF_3 методом коаксиальных цилиндров с изменяемой толщиной солевого слоя. Проведён анализ влияния природы аниона на молярную теплопроводность при сравнении изокатионных хлоридных и фторидных систем.

В четвёртой главе впервые экспериментально определена удельная изобарная теплоёмкость расплавленных смесей FLiNaK–CeF_3 вблизи температуры ликвидуса в зависимости от концентрации трифторида церия. На основе литературных данных предложено эмпирическое уравнение для расчёта изобарной теплоёмкости хлоридных расплавов в области температур, близких к их температуре плавления, что представляет самостоятельный новый результат работы.

В пятой главе на основе экспериментально измеренных значений теплопроводности и теплоёмкости впервые получены температурные и концентрационные зависимости коэффициентов температуропроводности для всех исследованных солевых систем. Выполнена оценка погрешностей расчёта температуропроводности, что позволяет использовать полученные данные в качестве справочных при инженерных и теплотехнических расчётах.

Актуальность избранной темы и выполненной работы

Теплоёмкость, теплопроводность и температуропроводность являются важными теплофизическими свойствами, необходимыми как для расчётов теплового баланса машин и аппаратов в металлургии и энергетике, так и для выбора оптимального состава расплавов, используемых в качестве теплоносителей. Современные экспериментальные данные немногочисленны и часто плохо согласуются с результатами прежних работ или теоретических моделей, что определяет актуальность исследования теплофизических свойств расплавленных солевых смесей в зависимости от их состава и температуры.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы.

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне с применением комплекса современных методов определения теплофизических свойств, сопоставлением полученных результатов с существующими литературными данными. Достоверность полученных данных подтверждается их воспроизводимостью. Выводы, сделанные

автором, логично вытекают из анализа всей совокупности полученных экспериментальных данных, и соответствуют положениям, выносимым на защиту.

Научная новизна полученных результатов, выводов, сформулированных в диссертации, их значимость не вызывают сомнения.

Диссертантом впервые были получены следующие значимые результаты:

1. Впервые экспериментально определены температурные и концентрационные зависимости коэффициента теплопроводности расплавов трихлорида церия и его смесей с хлоридами щелочных металлов, растворов трифторида церия в эвтектической смеси FLiNaK.
2. Выполнена оценка радиационного вклада теплопроводности для расплавленных смесей FLiNaK и 0,85FLiNaK – 0,15CeF_3 методом коаксиальных цилиндров с изменяемой толщиной солевого слоя.
3. Проанализировано влияние аниона на молярную теплопроводность для расплавленных смесей изокатионного состава 0,75FLiNaK–0,25CeF_3 и 0,75ClLiNaK–0,25$CeCl_3$.
4. Впервые получены значения удельной изобарной теплоёмкости вблизи температуры ликвидуса расплавленной смеси FLiNaK с различным содержанием фторида церия.
5. Предложено эмпирическое уравнение для расчёта изобарной теплоёмкости хлоридных расплавов вблизи их температуры ликвидуса.
6. Получены значения температуропроводности в зависимости от температуры и состава для всех изученных систем.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в работе зависимости удельной и молярной теплопроводности, изобарной теплоёмкости и температуропроводности от температуры и состава могут быть использованы как справочные данные при теплотехнических расчётах. Анализ этих зависимостей подтверждает имеющиеся представления о кондуктивном механизме теплопереноса в ионных расплавах.

Замечания по диссертационной работе

Несмотря на хороший уровень проведенных исследований, к диссертационной работе имеется ряд замечаний:

1. При подготовке исходного хлорида лития и получении эвтектической смеси FLiNaK их обрабатывали хлороводородом и фтороводородом,

соответственно. Как определяли длительность этого процесса? Каким образом удаляли их избыток из солевых расплавов?

2. В работе достаточно внимания уделено аттестации исходных компонентов, в том числе определён фазовый состав *фабричного* фторида церия (рис. 2.6), однако ничего не говорится об определении фазового состава приготовленных смесей и о влиянии, например, добавления CeF_3 на FLiNaK.
3. Авторами [Mushnikov, P.; Tkacheva, O.; Voronin, V.; Shishkin, V.; Zaikov, Y. Investigation of the Quasi-Binary Phase Diagram FLiNaK-NdF_3 // Materials 2021, 14, 6428] установлено, что при получении эвтектики FLiNaK с использованием безводной соли (KHF_2) примесь кислорода составила 0,036 мас. %. Учитывался ли данный факт при получении эвтектического состава вами и каким образом?
4. Каким образом меняется строение расплавов в ряду: хлорид ЩМ – смесь хлоридов церия и ЩМ – хлорид церия? И как это влияет на теплопроводность солевого расплава исходя из кондуктивного механизма теплопереноса?
5. Приведенные в таблице 4.1 стр. 70 экспериментальные значения изобарной теплоемкости хорошо согласуются с результатами работы [219] Хохлова В.А. (2009 г), но отклоняются от результатов более новой работы [215] Закирьянова Д.О. (2023). Чем объясняется большое разночтение со второй работой?
6. В тексте диссертации и автореферата температура приводится в различных единицах измерения (K и ºC), следовало использовать единое обозначение.
7. На рисунках 3.1. (страница 47), 3.4 (страница 56), 3.6 (страница 64), 3.7 (страница 67), приведены температурные зависимости теплопроводности расплавленных смесей, но нет экспериментальных точек, по которым эти зависимости были построены. Следовало их показать. На каком основании сделан вывод о линейности данных зависимостей.
8. В таблице 3.1 (страница 49), 3.4 (страница 57), 5.3 (страница 79), 5.5 (страница 81) приведены коэффициенты уравнения температурной зависимости теплопроводности и температуропроводности расплавленных смесей, но без указания интервала температур, в котором эти уравнения применимы.
9. Рис. 3.3 (стр. 50) «Концентрационные зависимости расплавленных солей…» Чего? По-видимому, пропущено – теплопроводности. Эта же ошибка допущена в подписи к этому рисунку и в автореферате (стр. 12).

10. Рис. 4.1 (стр. 71) – ошибочно приведены значения мольных долей CeF_2 (в выводах по этой главе указано в мол.%).

Указанные вопросы и замечания не влияют на общее хорошее впечатление о работе и не ставят под сомнение достоверность и значимость ее результатов и выводов.

Диссертация характеризуется внутренним единством и логикой. Автореферат полно отражает материал, представленный в диссертации.

Результаты диссертационной работы в достаточной степени апробированы, доложены и обсуждены на всероссийской и международной конференциях. Основные научные результаты диссертации опубликованы в 4 научных работах, включая 3 публикации в изданиях, рекомендованных ВАК, и 1 статье, индексируемой в базе данных РИНЦ.

Заключение

В ходе выполнения диссертационной работы К.О. Кеслер получен значительный массив оригинальных экспериментальных данных по теплофизическим свойствам расплавленных галогенидных смесей. Использование прецизионных методов измерений, тщательная подготовка исходных веществ и детальный анализ погрешностей свидетельствуют о высокой квалификации соискателя как экспериментатора.

Тематика диссертационной работы соответствует научной специальности 1.4.4 «Физическая химия» по следующим положениям паспорта специальности: п. 2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ» в части измерения удельной изобарной теплоёмкости расплавленной солевой смеси FLiNaK–CeF_3; п. 4. «…межчастичные взаимодействия в растворах» трихлорида церия в расплавах хлоридов щелочных металлов и трифторида церия в эвтектике FLiNaK; п. 5. «Изучение физико-химических свойств при воздействии высоких температур», а именно, теплопроводности и температуропроводности солевых расплавов.

Полученные результаты являются новыми, достоверными и обоснованными, имеют как фундаментальное, так и практическое значение и полностью соответствуют поставленным в работе целям и задачам. Установленные закономерности расширяют представления о механизмах теплопереноса в ионных расплавах и могут быть использованы при теплотехнических расчётах и моделировании процессов в металлургии и энергетике.

Диссертационная работа Кеслер Ксении Олеговны «Теплофизические свойства расплавленных галогенидных смесей, содержащих хлорид и фторид церия» является завершённой научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная задача физической химии — получение и систематизация экспериментальных данных по теплофизическим свойствам расплавленных солевых систем. По актуальности разрабатываемой темы, научной новизне, теоретической и практической значимости полученных результатов и экспериментальных исследований представленная диссертация отвечает критериям, установленным п. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в актуальной редакции). Автор диссертации, Кеслер Ксения Олеговна, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Автор отзыва дает согласие на обработку персональных данных

Официальный оппонент
доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической и неорганической химии, Институт цветных металлов, ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» — Денисов Виктор Михайлович

12. 01.2026

660041, Красноярский край,
г. Красноярск, пр. Свободный, 79
телефон +7913 836 36 28
e-mail: vdenisov@sfu-kras.ru

Подпись Денисова В.М. заверяю
Ученый секретарь
Ученого совета СФУ
доктор философских наук, доцент — Макарчук И.Ю.