

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе ФГБОУ ВО
«Ивановский государственный химико-
технологический университет» д.х.н.,
профессор С.А.Сырбу
2016г.

ОТЗЫВ

Ведущей организацией - ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» на диссертационную работу Федотова Павла Сергеевича «Гибкая технология сложных серосодержащих фосфорно-калийных удобрений», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – «Технология неорганических веществ».

Актуальность диссертационной работы

Соотношение основных питательных элементов (азот, фосфор, калий) в применяемых в последние годы в России удобрениях не соответствует научно обоснованному. Поэтому уже сегодня назрела острая необходимость восполнения дефицита фосфора и калия для сохранения плодородия наших почв. Восполнению указанного дефицита может способствовать широкое применение фосфорно-калийных удобрений, но в настоящее время в РФ эти удобрения в промышленных масштабах практически не производятся, поскольку известные способы либо экономически не эффективны, либо не позволяют получать продукт, удовлетворяющий потребителей по качеству. По этой причине в АО «НИУИФ» были проведены работы по разработке новой гибкой технологии сложных гранулированных фосфорно-калийных удобрений с использованием доступных сырьевых источников. Диссертационная работа Федотова П.С. была выполнена в рамках указанных работ.

Краткий анализ содержания

Диссертационная работа Федотова П.С. состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 120 страницах машинописного текста, включает 31 рисунок и 17 таблиц. Список литературы содержит 90 работ отечественных и зарубежных авторов.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, приведены ее научная новизна и практическая значимость. Сформулированы выносимые на защиту положения.

В первой главе приводится литературный обзор. Показано значение фосфорно-калийных удобрений для сельского хозяйства, рассмотрены основные известные способы получения фосфорно-калийных удобрений с указанием присущих им недостатков. На основании литературных данных проведен физико-химический анализ процесса получения PKS-удобрений, позволивший установить примерный фазовый состав продуктов.

Далее приводятся материалы по реологическим свойствам неиньютоновских жидкостей, а также реакционных пульп, образующихся в процессе получения минеральных удобрений.

Глава завершается формулированием цели и задач диссертационной работы.

Во второй главе приведены результаты исследований по лабораторному синтезу PKS-удобрений, изучению их химического состава и основных физико-механических свойств, а также реологических свойств реакционных пульп, образующихся в процессе их получения.

В начале главы приведен химический состав исходных веществ, а также описание применявшимся в работе экспериментальных и аналитических методик.

Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав PKS-удобрений, на основании данных химического анализа показано распределение солей между жидкой и твердой фазами реакционных пульп.

Большое внимание автор уделяет изучению реологических свойств пульп, образующихся в процессе получения фосфорно-калийных удобрений. Для сравнения реологических свойств реакционных пульп, которые являются ненейтонаовскими псевдопластичными жидкостями, и определения возможности их переработки в промышленных условиях автором предложено использовать значение вязкости при максимально разрушенной структуре. Исследование реологических свойств пульп, полученных в производственных условиях позволило установить, что оно не должно превышать 30 мПа·с.

На основании проведенных исследований автором предложено эмпирическое уравнение, позволяющее рассчитать значение вязкости нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп при максимально разрушенной структуре от влажности, степени нейтрализации смеси фосфорной и серной кислот мелом и отношения $P_2O_5:S$ в пульпе в пределах изученных интервалов. Использование данного уравнения позволяет определить минимальное значение влажности реакционных пульп, образующихся в процессе получения PKS-удобрений различных марок, достаточное для обеспечения их технологической подвижности.

Экспериментально установлено, что в результате введения KCl не происходит увеличения вязкости реакционных пульп и что минимальное значение влажности реакционных пульп, обеспечивающее их технологическую подвижность, определяется реологическими свойствами нейтрализованных фосфатно-сульфатных пульп до введения KCl.

Приведены данные о влиянии степени нейтрализации смеси ЭФК и серной кислоты мелом на химический состав PKS-удобрений различных марок и основные физико-механические свойства продукта. Показано, что по мере увеличения нормы мела снижается свободная кислотность продуктов, но при этом возрастает доля дикальцийфосфата, что приводит к уменьшению содержания водорастворимой формы P_2O_5 и ухудшению процесса гранулирования.

На основании данных термического анализа установлено, что наличие в составе PKS-удобрений хлористого калия способствует протеканию процессов дегидратации фосфатов кальция с образованием пирофосфатов при гораздо более низких значениях температуры (130-140°C) по сравнению с индивидуальными солями. По мере увеличения температуры и продолжительности выдержки PKS-удобрений происходит снижение доли усвояемой и водорастворимой форм Р₂O₅, увеличение свободной кислотности и количества соединений хлора и фтора, выделяющихся в газовую фазу. На основании полученных данных сделан вывод о том, что при производстве PKS-удобрений температура продукта на выходе из аппарата БГС не должна превышать 95-100°C.

В заключительной части главы, на примере наиболее востребованной марки 0-20-20 рассмотрена возможность получения PKS-удобрений с использованием различных альтернативных сырьевых компонентов. Показано, что производство PKS-удобрений может быть организовано под конкретные источники сырья без существенных изменений разработанного технологического режима и материальных затрат, что подтверждает гибкость предложенной технологии.

В третьей главе приведены материалы по промышленной реализации разработанной технологии на ЗАО «Метахим» и технологическая схема процесса получения PKS-удобрений. Следует особо отметить тот факт, что данные лабораторных экспериментов подтвердились при промышленной реализации технологии.

В результате проведенных вегетационных испытаний по изучению действия на урожай ячменя и рапса промышленного образца PKS-удобрения марки 0-20-20 была показана его высокая агрохимическая эффективность. Установлено, что указанная марка PKS-удобрения не уступает по своей эффективности смешанному удобрению на основе двойного суперфосфата с аналогичным соотношением основных питательных элементов.

Выводы из диссертационной работы включают 10 пунктов и достаточно полно отражают ее теоретическое и прикладное значение.

Достоверность и обоснованность результатов

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, приведенных в диссертационной работе Федотова П.С., подтверждается применением современных методов исследования, достаточно хорошей воспроизводимостью экспериментальных результатов и их проверкой в промышленных условиях и их публикацией в изданиях рекомендуемы ВАК.

Работа прошла апробацию на всероссийских и международных конференциях. Основные результаты докладывались на VI международной научно-практической конференции «Научные перспективы XXI века. Достижения и перспективы нового столетия» (г. Новосибирск, 14-15 ноября 2014 г.), IV международной заочной научно-практической конференции «Актуальные направления научных исследований: от теории к практике» (г. Чебоксары, 02 апреля 2015 г.), международной научно-практической конференции «Современные тенденции в производстве и применении фосфорсодержащих удобрений и неорганических кислот» (г. Москва, 26 мая 2015 г.).

По материалам диссертационной работы опубликовано 7 научных статей, в том числе 3 статьи в изданиях, рекомендуемых ВАК. Получено 2 патента на изобретение. Научные публикации достаточно полно отражают основное содержание работы. Выводы по результатам исследований обоснованы и соответствуют цели и положениям, выносимым на защиту.

Автореферат диссертации адекватно отражает ее основное содержание, научную новизну, практическую значимость и выводы. В целом диссертация и автореферат соответствуют требованиям ГОСТ Р 7.0.11-2011 «Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Диссертация и автореферат диссертации. Структура и правила оформления».

Научная новизна и практическая значимость

Научная новизна диссертационной работы выражается следующими положениями:

1. Установлено влияние соотношения исходных реагентов на химический и фазовый состав PKS-удобрений различных марок и их основные физико-механические свойства.

2. Впервые экспериментально получены зависимости влияния влажности пульп, температуры и степени нейтрализации смеси ЭФК и серной кислоты мелом на реологические свойства реакционных пульп, образующихся в процессе получения PKS-удобрений;

3. Получено эмпирическое уравнение, показывающее зависимость вязкости исследуемой системы от массового соотношения $P_2O_5:S$, влажности и степени нейтрализации смеси кислот;

5. Предложено описание химических превращений, протекающих в интервале температур 90-150°C в многокомпонентных системах, образующихся в процессе получения PKS-удобрений на стадиях гранулирования и сушки гранул, и приводящих к образованию неусвояемых пирофосфатов кальция. Показано, что введение хлористого калия способствует протеканию указанных превращений при более низких значениях температуры (130-140°C), по сравнению с системами без хлористого калия (выше 150°C).

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1. Определены технологические параметры стадий нейтрализации смеси кислот конверсионным мелом, гранулирования и сушки продуктов.

2. Установлены минимальные значения влажности реакционных пульп, при которых обеспечивается их подвижность на всех стадиях технологического процесса.

3. Экспериментально исследована и технологически оценена возможность использования альтернативных сырьевых компонентов для получения PKS-удобрений по разработанному способу.

4. Обоснована и разработана технологическая схема процесса получения

фосфорно-калийных серосодержащих удобрений.

5. Составлены и выданы исходные данные для проектирования цеха по производству гранулированных PKS-удобрений производительностью 100 тыс. тонн физической массы в год. Проведена промышленная реализация разработанной технологии в ЗАО «Метахим», подтвердившая данные лабораторных исследований.

Материалы диссертационной работы Федотова П.С. могут найти применение на предприятиях химической промышленности, в отраслевых НИИ, в академических вузах и вузах химического и химико-технологического профиля при решении задач, связанных с исследованием физико-химических свойств неорганических солей и минеральных удобрений, а также при изучении реологических свойств неньютоновских жидкостей.

Результаты могут быть рекомендованы ПАО «ФосАгроЛ», АО «МХК «ЕвроХим», ТОО «Казфосфат», АО «ОХК «Уралхим» для использования при разработке технологий сложных удобрений на основе фосфатов кальция.

Замечания и вопросы по диссертации

1. Кальций является наряду с фосфором, калием и серой одним из питательных макроэлементов. Поэтому тему диссертации следовало бы назвать: «Гибкая технология сложных фосфорно-калийных удобрений с добавками соединений серы и кальция»;

2. Объем литературного обзора следовало бы расширить за счет рассмотрения сырьевой базы для производства минеральных удобрений, тенденций развития производства, ибо он не полностью отражает современное состояние производства удобрений (90 источников, из них около 30 % после 2000 г);

3. В экспериментальной части диссертации присутствуют только методы получения и анализа удобрений, но отсутствует описание методов рентгенографического, термогравиметрического анализов, а также исследования реологических свойств суспензий;

4. Для характеристики реологических свойств суспензий обычно используют полученные зависимости скорости деформации от напряжения сдвига и вязкости от скорости деформации при скоростях деформации до 1000-1200 с^{-1} . Поскольку автором использованы только низкие скорости деформации (менее 100 с^{-1}), то при достаточно высокой концентрации твердой фазы полного разрушения структуры не происходит. По этой причине величины вязкости на рис.2-7, 2-9, 2-11, 2-12, 2-13 и уравнение 2.5 будут справедливы только для одного значения скорости деформации;

5. Результаты термогравиметрического анализа образцов высушенной фосфатной пульпы (рис. 2.17) следовало бы совместить на одном рисунке, а однозначно интерпретировать полученные данные можно только при наличии данных рентгенофазового анализа, которые отсутствуют;

6. Описания химических превращений, протекающих в процессе получения PKS-удобрений на различных стадиях приготовления, недостаточно подтверждены имеющимся экспериментальным материалом;

7. Какие составы минеральных PKS-удобрений предполагается выпускать по предлагаемой технологии.

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Федотова П.С., представляющую собой законченное научное исследование, характеризующееся научной новизной и имеющее практическую ценность.

Общая характеристика работы и соответствие паспорту специальности

Диссертационная работа диссертационная работа Федотова Павла Сергеевича «Гибкая технология сложных серосодержащих фосфорно-калийных удобрений» соответствует паспорту специальности 05.17.01 - «Технология неорганических веществ» - в частях формулы специальности:

1. производственные процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые

неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты;

2. технологические процессы (химические, физические и механические) изменения состава, состояния, свойств, формы сырья, материала в производстве неорганических продуктов;

и в частях области исследований:

1. химические и физико-химические основы технологических процессов: химический состав и свойства веществ, термодинамика и кинетика химических и межфазных превращений;

2. способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты;

3. свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами.

Считаем, что представленная диссертация Федотова П.С. «Гибкая технология сложных серосодержащих фосфорно-калийных удобрений» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические решения, имеющие существенное значение для отрасли производства минеральных удобрений. По своей актуальности, научной новизне, достоверности и практическому значению диссертационная работа Федотова П.С. соответствует критериям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор – Федотов Павел Сергеевич - заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 - «Технология неорганических веществ».

Отзыв ведущей организации на диссертационную работу Федотова П.С.,
рассмотрен и утвержден на заседании кафедры технологии неорганических
веществ (протокол № 7 от 17 ноября 2016 г.).

Заведующий кафедрой ТНВ
д.т.н., профессор

Ильин А.П.



Адрес: 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7. ИГХТУ.

Тел.: ректорат +7 (4932) 329241, коммутатор +7 (4932) 307346,

Факс: +7 (4932) 417995. <http://main.isuct.ru/>.

e-mail: rector@isuct.ru