

ОТЗЫВ

официального оппонента Беренгартена Михаила Георгиевича
на диссертационную работу Горбовского Константина Геннадиевича
«Получение и свойства карбамидсодержащих NPK-удобрений из различных
видов фосфатного сырья», представленную на соискание учёной степени
кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология
неорганических веществ, и автореферат диссертации

В производстве минеральных удобрений в последние годы в условиях достаточно высокой конкуренции различных производителей как у нас в стране, так и за рубежом, серьезное внимание уделяется получению высококонцентрированных комплексных удобрений с оптимальными физическими и физико-химическими свойствами. Для получения различных видов комплексных NPK-удобрений, концентрированных по содержанию азота, фосфора и калия, наиболее простыми способами являются использование в качестве одного из компонентов минерального удобрения нитрата аммония или карбамида – твёрдых удобрений с наиболее высоким содержанием азота.

Применение нитрата аммония имеет существенные недостатки, вызванные необходимостью усиления мер по пожаро- и взрывобезопасности при получении, хранении и транспортировке такого продукта. Использование карбамида, напротив, пожаро- и взрывобезопасно, однако в этом случае полученный NP- и NPK-продукт обладает неудовлетворительными качественными показателями – высокой гигроскопичностью и слеживаемостью. В то же время снижение содержания карбамида путём увеличения аммонизации фосфорной кислоты до мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1,7$ за счет снижения содержания карбамида может позволить повысить качество продукта, однако сведения о влиянии мольного

отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ на качество различных марок NPK-удобрений в имеющейся литературе весьма ограничены.

В настоящее время из-за участившихся случаев взрывов при обращении с аммиачной селитрой внимание производителей комплексных удобрений всё чаще обращается к замене нитрата аммония на карбамид. В последние годы ряд предприятий, как в России, так и в странах ближнего зарубежья, особенно тех, которые не имеют собственного производства нитрата аммония, проявляют интерес к выпуску карбамидсодержащих NPK-удобрений. Поэтому исследования свойств и получение карбамидсодержащих NPK-удобрений являются перспективными и актуальными.

Целью работы Горбовского К.Г. является исследование свойств и разработка технологии уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений на основе экстракционной фосфорной кислоты из различных видов фосфатного сырья.

Для достижения поставленной цели автором решались следующие задачи:

- Изучение свойств (гигроскопичности, слёживаемости, статической прочности) гранулированных уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений в зависимости от мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ в исходной фосфатно-аммиачной пульпе, полученной на основе экстракционной фосфорной кислоты путём сернокислотной переработки апатитового концентрата.

- Изучение реологических свойств (вязкости и плотности) фосфатно-аммиачной пульп на основе экстракционной фосфорной кислоты, полученной в результате сернокислотной переработки фосфоритов Каратау (месторождение Коксу), в зависимости от температуры и влажности.

- Изучение свойств (гигроскопичности, слёживаемости, статической прочности) гранулированных уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений в зависимости от мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ в

исходной фосфатно-аммиачной пульпе на основе экстракционной фосфорной кислоты, полученной в результате сернокислотной переработки фосфоритов Каратау (месторождение Коксу).

- Изучение свойств (гигроскопичности, слёживаемости, статической прочности) гранулированных уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений с добавлением магнийсодержащих и борсодержащих компонентов в зависимости от мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ в исходной фосфатно-аммиачной пульпе, полученной на основе экстракционной фосфорной кислоты путём сернокислотной переработки апатитового концентрата.

- Разработка технологической схемы получения уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений с использованием различных видов фосфатного сырья.

Научная новизна работы и полученных результатов состоит в получении большого объема экспериментальных данных по влиянию содержания карбамида и значения мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ фосфатно-аммиачной пульпы на гигроскопичность NPK-удобрений. Показано, что увеличение содержания карбамида приводит к увеличению гигроскопичности. При изменении мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ гигроскопичность достигает максимального значения при отношении $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1,4$.

Автором установлены особенности изменения свойств (гигроскопичности, слёживаемости, статической прочности) уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений, полученных с использованием ЭФК из различных видов фосфатного сырья, в зависимости от мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$. Показано, что наилучшими свойствами обладают продукты, полученные при соотношении компонентов, соответствующих мольному отношению $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1,7$.

Установлены особенности влияния кондиционирующих добавок магния и бора на свойства (гигроскопичность, слёживаемость, статическая

прочность) уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений в зависимости от мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$.

На основании проведённых исследований разработана технология получения уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений с использованием экстракционной фосфорной кислоты из апатитового концентрата и фосфоритов Каратау, позволяющая получать продукт с хорошими потребительскими свойствами. Рекомендовано использование магнийсодержащих добавок, способствующих снижению гигроскопичности и слёживаемости до 2,3 раз, и применение борсодержащих добавок, способствующих снижению слёживаемости до 2,6 раз и увеличению статической прочности гранул до 1,3 раз.

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), разработке технологии карбамидсодержащих NPK-удобрений (глава 3), выводов и списка цитируемой литературы из 95 библиографических источников; общий объем диссертации составляет 182 страницы.

Во введении обоснована актуальность темы исследования, определены его цель и подлежащие решению задачи, охарактеризованы научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В первой главе представлен литературный обзор, в котором рассматриваются физико-химические особенности получения карбамидсодержащих NPK-удобрений и технологии их получения. Проведен анализ современных теоретических представлений о гигроскопичности, вызванной процессами сорбции влаги, и слёживаемости минеральных солей и удобрений. На основании анализа литературных источников сформулированы основные задачи исследования.

К сожалению, автор в основном анализировал отечественные литературные источники, приведены данные лишь о нескольких зарубежных патентах. В то же время за рубежом исследованию свойств комплексных

удобрений, анализу процессов, приводящих к их слеживаемости, уделяется также достаточно большое внимание.

Во второй главе представлены результаты экспериментальных данных по изучению гигроскопичности, слеживаемости и статической прочности гранул карбамидсодержащих NPK-удобрений, полученных с использованием экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) из апатитового концентрата и фосфоритов Каратау (месторождение Коксу), в зависимости от мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ (МО) фосфатно-аммиачной пульпы на примере марок 15:15:15, 16:16:16 и 17:17:17.

Показано, что при изменении МО гигроскопичность и слеживаемость сначала снижается до $\text{МО} = 1,1$, затем возрастает до $\text{МО} = 1,4$ и далее вновь снижается до $\text{МО} = 1,7$, достигая минимального значения. Статическая прочность гранул всех исследованных марок прямолинейно возрастает с увеличением МО. Таким образом, делается вывод, что для получения продукта с оптимальными свойствами необходимо получать продукт при $\text{МО} = 1,7$.

В диссертации представлен полученный автором обширный экспериментальный материал по изучению методами рентгенофазового, дифференциально-термического и дифференциально-гравиметрического анализов фазового состава полученных продуктов. Показано, что при всех значениях МО в составе продукта присутствуют следующие соединения: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4, \text{K})_2\text{SO}_4$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ и KCl . Показано, что карбамид полностью переходит в $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, таким образом, смещая равновесие конверсий $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с KCl в сторону продуктов реакции.

Представлены результаты исследования влияния добавок каустического магнезита и борной кислоты на гигроскопичность, слеживаемость и статическую прочность гранул. Показано, что присутствие добавки магнезита снижает гигроскопичность и слеживаемость, способствует увеличению статической прочности гранул. Методом рентгенофазового

анализа установлено, что магний присутствует в виде $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ и $MgKPO_4 \cdot 5H_2O$. Добавка борной кислоты снижает слеживаемость и увеличивает статическую прочность гранул, однако при этом происходит значительное увеличение гигроскопичности. Методом рентгенофазового анализа показано, что борная кислота не взаимодействует с компонентами исследованных удобрений, оставаясь в исходном виде.

Помимо результатов исследования свойств автором составлена номограмма вязкости и плотности кислых фосфатно-аммиачных пульп с $MO = 0,5$, полученных на основе ЭФК из фосфоритов Каратау (месторождение Коксу) в зависимости от температуры и влажности. Из представленной номограммы видно, что для транспортировки и переработки продукта необходимо упаривать такую пульпу до влажности 20-21% мас., что соответствует вязкости 30-35 сПз.

Представленный в работе обширный экспериментальный материал по изучению влияния различных кондиционирующих добавок на свойства получаемых удобрений имеет большую практическую ценность при выборе конкретного состава удобрений.

В третьей главе описаны технологические способы получения карбамидсодержащих NPK-удобрений с использованием ЭФК из апатитового концентрата и фосфоритов Каратау. Схема с использованием ЭФК из апатитового концентрата включает в себя введение добавки магнезита или борной кислоты в ЭФК, аммонизацию кислоты до $MO = 1,6-1,7$, гранулирование в аммонизаторе-грануляторе, сушке в сушильном барабане, рассев и омасливание готового продукта. Схема также включает в себя рециркуляцию некондиционного продукта и части готового продукта в виде ретура на стадию гранулирования и отделение абсорбции. Предусматривается подача карбамида через ретурный цикл в гранулированном виде или после предварительного дробления или в виде плава в аммонизатор-гранулятор.

Схема с использованием ЭФК из фосфоритов Каратау в основном имеет идентичное технологическое оформление и отличается только узлом приготовления кислой пульпы с $MO = 0,5$ и наличием выпарного аппарата для её упаривания.

В работе представлены результаты опытно-промышленных испытаний по получению марки 16:16:16, проведённые на ОАО «Аммофос» (г. Череповец). Результаты опытно-промышленных испытаний показали возможность получения карбамидсодержащих NPK-удобрений с удовлетворительными показателями качества продукта.

Личный вклад автора заключается в постановке совместно с научным руководителем цели и задачи исследования, проведения экспериментальных исследований, обработке и обсуждении полученных экспериментальных данных, проведение успешных полупромышленных испытаний, написании научных статей и заявок на патенты.

Оценка достоверности результатов работы выявила, что они получены на сертифицированном оборудовании с применением современных физико-химических методов исследования. Достоверность результатов и научная обоснованность выводов обеспечена также согласованностью отдельных результатов с данными имеющимися в литературе и сходимостью результатов, полученных различными методами, апробацией на научных конференциях различного уровня.

Рукопись диссертации написана грамотным литературным языком, результаты экспериментов убедительно и аргументировано обсуждены с привлечением литературных источников.

Автореферат диссертации и публикации, в т.ч. в журналах, рекомендованных ВАК, правильно и в достаточной степени полно отвечают содержанию диссертации.

Результаты исследований данной работы можно рекомендовать для использования студентам, аспирантам и научным работникам ВУЗов и НИИ, специализирующимся на исследованиях в области технологии минеральных

удобрений, а также промышленным предприятиям: ОАО «ФосАгро-Череповец», ООО «Балаковские минеральные удобрения», ПАТ «Сумыхимпром», ОАО «Гомельский химический завод» и другим предприятиям, производящим данный вид продукта.

Замечания по диссертационной работе:

1. Вывод автора об экстремальном характере зависимости стационарной гигроскопической точки h от МО (мольного отношения $[\text{NH}_3]: [\text{H}_3\text{PO}_4]$ при минимальном значении, соответствующем $\text{МО} = 1,4$, на мой взгляд, не имеет убедительного подтверждения на представленных в диссертации рисунках 2.1-2.20 .
2. В диссертации содержатся лишь ограниченные данные о влиянии различных норм использования магнезита и борной кислоты на гигроскопичность, слеживаемость и статическую прочность карбамидсодержащих NPK-удобрений.
3. На рентгенограмме образца 16:16:16+0,25(B) при $\text{МО} = 1,7$ основные дифракционные линии, характерные для H_3BO_3 , пересекаются с основными дифракционными линиями других соединений, входящих в состав продукта. Это не позволяет однозначно утверждать, что H_3BO_3 не взаимодействует с компонентами удобрений.
4. Исследование слеживаемости для марок 16:16:16 и 17:17:17, полученных с использованием ЭФК из апатитового концентрата, и марок 15:15:15 и 16:16:16, полученных с использованием ЭФК из фосфоритов Каратау, выполнены при различных условиях (в первом случае – при нагрузке 16 кг/см^2 и экспозиции 4 ч, во втором – соответственно при 28 кг/см^2 и 6 ч), что не позволяет сопоставить между собой полученные результаты.
5. Отсутствует отдельный список сокращений с расшифровкой их значений, которые используются в тексте диссертации.

Отмеченные недостатки не могут повлиять на общую положительную оценку диссертации, представляющую собой законченное научное

исследование, характеризующееся научной новизной и имеющее практическую ценность.

Диссертация Горбовского Константина Геннадиевича «Получение и свойства карбамидсодержащих NPK-удобрений из различных видов фосфатного сырья» представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, полностью соответствующую требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842). В ней на основании выполненных автором исследований изложены научно-технические обоснования получения карбамидсодержащих NPK-удобрений с использованием различных видов фосфатного сырья, совокупность которых можно квалифицировать как достижение в области технологии неорганических веществ (п. 1 «Производственные процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты» паспорта специальностей 05.17.01 – Технология неорганических веществ).

Автор работы, Горбовский Константин Геннадиевич, несомненно заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Заведующий кафедрой ЮНЕСКО «Техника
экологически чистых производств» ФГБОУ ВПО
«Московский государственный машиностроительный
университет (МАМИ)»,

к. х. н., профессор



М.Г. Беренгартен

Подпись М.Г. Беренгартена заверяю

Главный ученый секретарь, профессор

И.И. Колтунов

