

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

Горбовского Константина Геннадиевича «Получение и свойства карбамидсодержащих NPK-удобрений из различных видов фосфатного сырья», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 - Технология неорганических веществ

1. Актуальность работы

Наиболее известными способами получения концентрированных комплексных азотно-фосфорно-калийных удобрений является использование в качестве азотного компонента аммиачной селитры или карбамида. Основным недостатком при работе с аммиачной селитрой является её пожаро- и взрывоопасность. Карбамид, напротив, пожаро- и взрывобезопасен, но полученные на его основе удобрения обладают плохими физико-химическими и механическими свойствами. Содержание карбамида в продукте можно минимизировать за счёт увеличения мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ в фосфатно-аммиачной пульпе, полученной при нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком. Однако, в литературе имеются весьма ограниченные сведения о влиянии мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ на качество комплексных NPK-удобрений. Поэтому исследования в области технологии и свойств карбамидсодержащих NPK-удобрений являются перспективными и актуальными.

2. Цель работы

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 пульпы 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.

3. Научная новизна работы и полученных результатов

Получен большой объем экспериментальных данных по влиянию

содержания карбамида и величины мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ фосфатно-аммиачной пульпы на гигроскопичность NPK-удобрений. Показано, что увеличение содержания карбамида в продукте приводит к увеличению гигроскопичности. При изменении мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ гигроскопичность достигает наибольшего значения при $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1,4$.

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, соответствующему $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1,7$.

Установлены особенности влияния кондиционирующих добавок магния и бора на свойства (гигроскопичность, слёживаемость, статическая прочность) уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений в зависимости от мольного отношения $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$.

4. Практическая значимость работы

Разработана технология получения уравновешенных марок карбамидсодержащих NPK-удобрений с использованием экстракционной фосфорной кислоты из различных видов фосфатного сырья с получением продукта с хорошими потребительскими свойствами. Рекомендовано использование магнийсодержащих и борсодержащих добавок.

5. Общая характеристика диссертационной работы

Диссертация оформлена традиционным способом и состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), разработке технологии карбамидсодержащих NPK-удобрений (глава 3),

выводов и списка используемой литературы.

Во введении обоснованы актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследований.

В главе 1 представлен литературный обзор, в котором представлены физико-химические закономерности получения карбамидсодержащих удобрений и технологии их получения. Представлены общие теоретические представления о гигроскопичности и слёживаемости минеральных солей и удобрений.

В главе 2 представлены результаты экспериментальных данных по изучению гигроскопичности, слёживаемости 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 для марок 15:15:15, 16:16:16 и 17:17:17.

Показано, что при изменении МО гигроскопичность и слёживаемость 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 получение продукта с оптимальными свойствами необходимо осуществлять при $\text{МО} = 1,7$.

Методами рентгенографического и дериватографического анализа исследован фазовый состав полученных продуктов. Установлено, что при всех значениях МО в составе продукта присутствуют $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4, \text{K})_2\text{SO}_4$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ и KCl . Показано, что карбамид полностью переходит в $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ и смещает равновесие конверсий $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ с KCl в сторону образования NH_4Cl .

Представленные в диссертации результаты исследования влияния добавок каустического магнезита и борной кислоты на гигроскопичность,

слёживаемость и статическую прочность гранул установили, что добавка магния снижает гигроскопичность и слёживаемость, способствует увеличению статической прочности гранул. Методом рентгенографического анализа установлено присутствие магния в виде $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ и $MgKPO_4 \cdot 5H_2O$. Добавка борной кислоты снижает слёживаемость и увеличивает статическую прочность гранул, однако, при этом происходит значительное увеличение гигроскопичности. Методом рентгенографического анализа показано, что борная кислота не взаимодействует с компонентами исследованных образцов удобрений.

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, по которой видно, что для транспортировки и переработки продукта необходимо упаривать такую пульпу до влажности 20 – 21 % масс., что соответствует вязкости 30 - 35 сПз.

В главе 3 описаны технологические способы получения карбамидсодержащих НРК-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, сушку 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 имеет то же технологическое оформление и отличается только узлом приготовления

кислой пульпы с $MO = 0,5$ и наличием выпарного аппарата для её упаривания.

В диссертации изложены результаты опытно-промышленных испытаний по получению марки 16:16:16, проведённые на ОАО «Аммофос» (г. Череповец). В результате убедительно показана возможность получения карбамидсодержащих NPK-удобрений с удовлетворительными показателями качества продукта.

6. Личный вклад автора

Личный вклад Горбовского К.Г. в представленной диссертации состоит в постановке совместно с руководителем цели и задачи исследований, проведении опытных исследований и обработке полученных результатов, участии в опытно-промышленных испытаниях.

7. Обоснованность и достоверность результатов работы

Оценка достоверности результатов работы показала, что большинство исследований выполнено на современном оборудовании с применением различных физико-химических методов исследования. Достоверность результатов и обоснованность выводов подтверждается согласованностью результатов с представленными ранее исследованиями.

8. Рекомендации по использованию результатов исследований

Результаты, представленные в диссертации, могут быть использованы научными работниками и сотрудниками, аспирантами высших учебных заведений, научно-исследовательских институтов и промышленных предприятий, занятых в области исследований технологии минеральных удобрений и неорганических веществ и материалов. Результаты исследований могут быть рекомендованы ОАО «Воскресенские минеральные удобрения», ОАО «ФосАгро-Череповец», ООО «Балаковские минеральные

удобрения», ОАО «Мелеузовские минеральные удобрения» при разработке технологии получения концентрированных комплексных NPK-удобрений.

9. Вопросы и замечания по диссертационной работе

- Отсутствуют расчёты материального баланса в представленных технологических схемах.

- При описании дериватограмм образцов марки 17:17:17 пики при температурах 267,3 - 290,9 °С отнесены автором как соответствующие разложению $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ с последующей сублимацией NH_4Cl . Данное отнесение недостаточно убедительно, тем более, что сведения о разложении $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ при таких температурах в литературе отсутствуют.

- Утверждение, что магний в образце 16:16:16+1,0(MgO) присутствует в виде $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ сделано на основании рентгенографического анализа. Однако на представленных рентгенограммах дифракционные максимумы $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ совпадают с дифракционными максимумами других соединений, входящих в состав образца. Таким образом, для подтверждения наличия данного соединения необходимо проведение дополнительных исследований.

Отмеченные недостатки не существенны и не ставят под сомнение выводы и результаты, полученные автором.

Автореферат и публикации соответствуют содержанию диссертации.

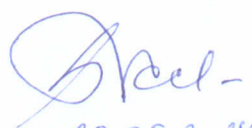
10. Квалификационная оценка диссертации

Диссертация Горбовского Константина Геннадиевича «Получение и свойства карбамидсодержащих NPK-удобрений из различных видов фосфатного сырья» является завершённой научно-квалификационной работой, полностью соответствующей 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 НРК-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 диссертационной работы Горбовский К.Г. несомненно заслуживает присвоения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 - Технология неорганических веществ.

Директор по техническому развитию
производства ОАО «Воскресенские
минеральные удобрения»,
доктор технических наук, профессор

 П.В. Классен
29.05.2014

*Людмила Классена П.В. заверяю
Ная с 29.05.2014 Т.К. Огурькова*

