

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертационную работу Ряшко Андрея Ивановича «Разработка ресурсосберегающей технологии экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Коксу», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ

### **1. Актуальность**

Использование минеральных удобрений и химических средств защиты растений в сельскохозяйственном производстве является одним из основных факторов, влияющих на получение высоких и устойчивых урожаев и, соответственно, на решение проблемы обеспечения страны продовольствием. Экстракционная фосфорная кислота представляет собой важнейший полупродукт при производстве концентрированных фосфорсодержащих минеральных удобрений. Основным методом получения фосфорной кислоты является сернокислотная переработка минерального фосфатного сырья, в результате которой образуются крупнотоннажные отходы – фосфогипс. Содержание технологических примесей в названных отходах приводит к существенному снижению их потребительских характеристик и препятствует широкой переработке фосфогипса. В результате этого происходит складирование данных отходов на специально оборудованных полигонах, содержание которых требует больших затрат.

Учитывая проблему с фосфатным сырьем, одним из наиболее перспективных направлений развития отрасли представляется разработка и внедрение двухстадийных способов получения экстракционной фосфорной кислоты, которые позволяют повысить качество переработки минерального сырья, улучшить качество продукционной кислоты и понизить содержание технологических примесей в фосфогипсе.

### **Цель работы**

Диссертационное исследование Ряшко Андрея Ивановича направлено на разработку физико-химических основ и технологического режима переработки фосфоритов Каратау месторождения Коксу на экстракционную фосфорную кислоту интенсивным дигидратно-полугидратным способом с сопутствующим получением гипсового вяжущего на основе полугидрата сульфата кальция.

Для реализации поставленной цели автором решались следующие задачи:

- Обоснование возможности осуществления и экспериментальное изучение высокотемпературного дигидратного процесса получения экстракционной фосфорной кислоты;
- Исследование процесса перекристаллизации дигидрата сульфата кальция в полугидрат в сернофосфорнокислых растворах, содержащих примеси, характерные для фосфатного сырья Коксу;
- Определение оптимальных технологических условий проведения двухстадийного процесса;
- Изучение вяжущих свойств полугидрата сульфата кальция – побочного продукта производства экстракционной фосфорной кислоты, полученного дигидратно-полугидратным методом;
- Разработка технических решений по аппаратному оформлению основных стадий дигидратно-полугидратного процесса получения экстракционной фосфорной кислоты и гипсового вяжущего.

## **2. Научная новизна работы и полученных результатов**

- 1) Получены новые данные об изменении температуры перекристаллизации дигидрата сульфата кальция в полугидрат при сернокислотной переработке рядовых фосфоритов Коксу и выполнено физико-химическое обоснование высокотемпературного режима дигидратного процесса получения экстракционной фосфорной кислоты с содержанием 28-30%  $P_2O_5$ .
- 2) Изучена кинетика перекристаллизации дигидрата сульфата кальция в полугидрат при температуре 86-94°C в сернофосфорнокислых растворах, содержащих 24-31%  $P_2O_5$ , 7-9%  $SO_3$  с регламентированным содержанием активного фтора.
- 3) Анализ особенностей химико-минералогического состава фосфоритов Коксу показал, что параметром, определяющим качество получаемого осадка и его фильтрующие свойства при перекристаллизации дигидрат сульфата кальция в полугидрат является мольное соотношение  $F^-/Al^{3+}$ .
- 4) Предложена математическая модель процесса перекристаллизации дигидрата сульфата кальция в полугидрат, которая позволяет рассчитать степень перекристаллизации в текущий момент времени и время окончания процесса в зависимости от основных факторов, влияющих на рассматриваемый процесс.
- 5) Изучены и установлены оптимальные условия основных стадий переработки рядовых фосфоритов Коксу (24,5%  $P_2O_5$ ) в экстракционную фосфорную кислоту с содержанием 29-31%  $P_2O_5$  в дигидратно-полугидратном режиме с одновременным получением гипсового вяжущего.

### **3. Практическое значение результатов работы**

Результаты диссертационной работы А.И. Ряшко могут быть использованы для оптимизации технологических режимов в производстве экстракционной фосфорной кислоты при использовании минерального фосфатного сырья различного состава. Данные о фазовых переходах кристаллогидратов сульфата кальция в условиях сернокислотного разложения фосфоритов составляют научную основу для разработки комплексной технологии переработки минерального фосфатного сырья при получении фосфорной кислоты, минеральных удобрений и химических продуктов для стройиндустрии.

Разработан и апробирован в непрерывном режиме новый дигидратно-полугидратный процесс получения экстракционной фосфорной кислоты (29-31%  $P_2O_5$ ) из низкосортных фосфоритов Коксу (24,5%  $P_2O_5$ ), обеспечивающий достижение степени использования фосфатного сырья более 98% при высокой интенсивности проведения процесса.

Образующийся фосфогипс, благодаря низкому содержанию примесей, после подсушки и доизмельчения, представляет собой квалифицированное гипсовое вяжущее на основе полугидрата сульфата кальция. Последнее обеспечивает получение прибыли от реализации образующегося побочного продукта, снижение затрат, связанных с транспортированием отхода на отвал, уменьшение негативного воздействия на окружающую среду вследствие малоотходности технологии, что приводит к сокращению экологической нагрузки на окружающую среду.

Сформулировано и передано техническое предложение по внедрению дигидратно-полугидратного процесса на Балаковском филиале АО «Апатит».

### **4. Общая характеристика диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы и приложений.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована её цель, задачи исследования, научная новизна, практическая значимость, основные положения, выносимые на защиту, а также её апробация на научных конференциях.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературных источников по теме исследования. В ней подробно охарактеризовано современное состояние производства экстракционной фосфорной кислоты и направления совершенствования технологий фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау. При сравнении методов производства экстракционной фосфорной кислоты обосновано развитие двухстадийных способов производства. Проведен

анализ физико-химических условий осуществления интенсивного дигидратно-полугидратного процесса.

Глава 2 посвящена исследованию высокотемпературного дигидратного процесса получения экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Коксу.

В третьей главе приведены результаты исследования процесса перекристаллизации дигидрата сульфата кальция в полугидрат при определенных температурно-концентрационных условиях, на основе которых обосновываются технологические параметры осуществления полугидратной стадии двухстадийного процесса.

Обобщение результатов двух предыдущих глав проведено в главе 4, где исследование процесса получения экстракционной фосфорной кислоты дигидратно-полугидратным способом на лабораторной установке непрерывного действия подтверждают данные, полученные при отдельном изучении дигидратной и полугидратной стадий.

В пятой главе проведена оценка вяжущих свойств образующегося в двухстадийном процессе фосфополугидрата.

В заключительной шестой главе представлены материалы по разработке технологической схемы производства экстракционной фосфорной кислоты дигидратно-полугидратным способом мощностью 110 тыс. т  $P_2O_5$  в год.

Далее идут выводы и список используемой литературы (175 наименований).

Приложение содержит данные рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии осадков, полученных в процессе перекристаллизации, а также документы, подтверждающие качественные показатели гипсового вяжущего и экономическую оценку перспектив развития производства экстракционной фосфорной кислоты на Балаковском филиале АО «Апатит».

Работа изложена на 147 страницах, содержит 21 рисунок и 17 таблиц.

## **5. Личный вклад автора**

Личный вклад автора состоит в научно-теоретическом обосновании задач исследования, а также анализе и обобщении экспериментальных данных совместно с научным руководителем, полученных лично автором или при его непосредственном руководстве.

## **6. Обоснованность и достоверность результатов работы**

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что они получены на сертифицированном оборудовании с применением современных

методов физико-химических исследований и статистической обработки экспериментальных данных, показана воспроизводимость результатов в различных условиях. Достоверность результатов и научная обоснованность выводов обеспечена также согласованностью отдельных результатов с данными, имеющимися в литературе, и полученных различными методами и их апробацией на научных конференциях различного уровня, а также наличием большого количества публикаций в реферируемых журналах.

## **7. Рекомендации по использованию результатов исследования**

Полученные результаты могут быть использованы в организациях, занимающихся научными и прикладными исследованиями процессов переработки фосфатного сырья и основами технологии приготовления минеральных удобрений и фосфорной кислоты: Институт по проектированию заводов основной химической промышленности «Гипрохим», Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я. В. Самойлова, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Ивановский государственный химико-технологический университет, а также на предприятиях, занимающихся разработкой технологии минеральных удобрений и экстракционной фосфорной кислоты.

## **8. Вопросы и замечания по диссертационной работе**

1) В литературном обзоре диссертации (глава 1) на основе анализа патентной информации рассматриваются преимущественно практические вопросы получения экстракционной фосфорной кислоты. Его следовало бы расширить, ибо он не дает полного представления о физико-химической сущности процессов разложения минерального фосфатного сырья и кристаллизации кристаллогидратов сульфата кальция в присутствии примесей. Комплексный анализ проблемы кристаллизации кристаллогидратов сульфата кальция позволил бы автору более убедительно и доказательно сформулировать цели и задачи исследования.

2) Каковы допустимые пределы содержания соединений фтора, кремния и алюминия в растворе разложения и как это влияет на свойства осадка? Вызывает удивление, что одно из ключевых положений диссертации, а именно: обоснование изменения температурных границ перекристаллизации дигидрата сульфата кальция в полугидрат, связанное с особенностью химико-минералогического состава фосфоритов Коксу, автор работы не рассматривает как значимый фактор. Видимо, поэтому низкое ионное соотношение  $F^-/Al^{3+}$  в растворе, обусловленное повышенным содержанием

кислоторастворимого  $Al_2O_3$  в фосфатном сырье, не включено ни в математическую модель, ни в выводы по работе.

3) Морфологию кристаллогидратов сульфата кальция при их перекристаллизации в фосфорнокислых растворах различного состава и получение труднофильтруемых осадков автор связывает только с изменением механизма (жидкофазным и твердофазным). Однако, в современной литературе имеются данные о существенном ингибирующем адсорбционном влиянии ряда примесей, в том числе фторид-иона, лимитирующих скорость роста кристаллогидратов сульфата кальция, что объясняет резкие изменения структуры осадков фосфогипса.

4) Недостаток математической модели связан с аппроксимационным подходом к ее созданию, не отражающим физико-химическую сущность описываемых процессов. Классический подход к анализу кинетики базируется на термодинамической оценке движущей силы и на этой основе разделение процесса перекристаллизации должно быть по стадиям: растворение метастабильной фазы, возникновение зародышей и рост кристаллов новой стабильной фазы. Данный подход позволил бы учесть влияние состава раствора разложения не только по  $P_2O_5$  и  $SO_3$ , но и по Al и F (рис.1.2, 1.3, 2.1), а также получить данные об изменении распределения частиц фосфогипса по размеру.

5) В работе показано существенное влияние соединений фтора на метастабильное равновесие, приводящее к смещению температуры при переработке фосфоритов Коксу относительно реактивных растворов  $H_3PO_4$  на 16-36°C. Однако в заключительных выводах по работе этот параметр регламентирован.

6) Список литературы оформлен с некоторыми нарушениями, например, [166] с.42 не соответствует содержанию, в ряде ссылок на публикации имеются отклонения от правил библиографического описания документа.

Отмеченные недостатки носят, в основном, дискуссионный характер, не затрагивают существа работы и не ставят под сомнение основные выводы и результаты, полученные автором.

Автореферат и публикации соответствуют содержанию диссертации.

Рукопись диссертации написана хорошим литературным языком, результаты эксперимента убедительно и аргументировано обсуждены с привлечением большого количества литературных источников.

## **9. Квалификационная оценка диссертации**


Диссертационная работа Ряшко Андрея Ивановича «Разработка ресурсосберегающей технологии экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Коксу» является завершённой научно-квалификационной

работой, которая по своей актуальности, научной новизне и практической значимости соответствует п.9 «Положение о порядке присуждения ученых степеней» (в ред. Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 №842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. В ней на основании выполненных автором исследований разработаны положения о технологии получения экстракционной фосфорной кислоты (29-31% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) из низкосортных фосфоритов Коксу, совокупность которых можно квалифицировать как достижение в области физико-химических основ технологии неорганических веществ и процессов защиты окружающей среды от выбросов неорганических веществ (области исследования п.1 и п.5 паспорта специальности).

Автор диссертационной работы Ряшко А.И. заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент, профессор кафедры  
Технологии неорганических веществ Ивановского  
государственного химико-технологического университета,

д.т.н., доцент

 Смирнов Николай Николаевич

3.12.2015

Почтовый адрес: 153000, г. Иваново, Шереметевский пр., д. 7.

Тел. (4932) 32-74-10.

E-mail: [smirnov@isuct.ru](mailto:smirnov@isuct.ru), [tis@isuct.ru](mailto:tis@isuct.ru)

Подпись Н.Н. Смирнова удостоверяю.

Ученый секретарь

ФГБОУ ВПО «Ивановский  
химико-технологический ун





Н.Е. Гордина

