

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор

ООО «Гипрохим», к.т.н.

Е.В. Муравьев

«01 декабря» 2015 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации – ООО «Институт по проектированию заводов основной химической промышленности» (ООО «Гипрохим») – на диссертационную работу Ряшко Андрея Ивановича «Разработка ресурсосберегающей технологии экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Коксу», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – «Технология неорганических веществ»

Актуальность диссертационной работы

Диссертационная работа Ряшко А.И. посвящена разработке физико-химических основ и технологического режима переработки фосфоритов Каратау (месторождения Коксу) на экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК) интенсивным дигидратно-полугидратным способом с сопутствующим получением гипсового вяжущего из фосфополугидрата. Актуальность рецензируемой работы обусловлена тем, что существующие в настоящее время технологии ЭФК из фосфоритов Каратау отличаются низкой интенсивностью, неудовлетворительным коэффициентом выхода, малой концентрацией фосфорной кислоты (20-22% P_2O_5) и сопровождается образованием большого количества отходов производства в виде фосфогипса

или фосфополугидрата. По этой причине в АО «НИУИФ» были проведены работы, в рамках которых и выполнена диссертация Ряшко А.И., по созданию ресурсосберегающей технологии ЭФК из фосфоритов Каратау месторождения Коксу.

Краткий анализ содержания

Диссертация Ряшко А.И. состоит из введения, шести глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и трёх приложений. Работа изложена на 147 страницах машинописного текста, содержит 21 рисунок и 17 таблиц. Список литературы содержит 175 работ отечественных и зарубежных авторов.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, приведены цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе традиционно приводится литературный обзор. Рассмотрено современное состояние фосфатно-сырьевой базы Евразийского экономического союза. Выполнен анализ уровня развития производства ЭФК на сегодняшний день и перспективные направления совершенствования технологий фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау, при этом особый акцент сделан на двухстадийных способах производства ЭФК. Далее приводятся материалы по физико-химическим условиям осуществления интенсивного дигидратно-полугидратного процесса.

Раздел завершается формулированием цели и задач исследовательской работы.

Во второй главе представлено теоретическое обоснование и экспериментальное подтверждение возможности проведения высокотемпературного дигидратного процесса получения ЭФК с содержанием 28,5-30,3% P_2O_5 из рядового фосфатного сырья Коксу (24,5-25,9% P_2O_5).

В результате анализа химико-минералогического состава фосфоритов Коксу и имеющихся данных по влиянию содержащихся в фосфорнокислых растворах фторкомплексов алюминия на метастабильное равновесие между дигидратом и полугидратом сульфата кальция дано физико-химическое обоснование возможности осуществления дигидратного процесса для фосфоритов Коксу при относительно высоких температурах $\sim 90-92^\circ\text{C}$.

Экспериментально показано, что сделанные теоретические выводы верны и реализация дигидратного процесса возможна при повышенных температурах ($90-92^\circ\text{C}$). На лабораторной установке непрерывного действия в высокотемпературном режиме была получена ЭФК с содержанием 28-30% P_2O_5 , при этом коэффициент выхода составил $\sim 96,3\%$. Проведенный процесс отличался высокой интенсивностью (время пребывания пульпы в реакционном объеме $\sim 1,9$ ч).

Кристаллизация дигидрата сульфата кальция в исследованных условиях подтверждена результатами ИК-спектрометрии, рентгенофазовым и химическим анализами, а также данными электронной микроскопии.

На основе приведенных во второй главе исследований обоснован выбор технологических условий осуществления дигидратной стадии двухстадийного процесса.

Третья глава посвящена исследованию процесса перекристаллизации дигидрата сульфата кальция в полугидрат. Отсутствие в литературе данных по перекристаллизации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ при температуре $86-94^\circ\text{C}$ в технологических растворах (24-31% P_2O_5 , 7-9% SO_3), полученных при осуществлении переработки фосфоритов Коксу дигидратным способом, обусловило необходимость выполнения исследования в данном направлении.

В ходе исследования были получены кинетические закономерности перекристаллизации дигидрата сульфата кальция в полугидрат, определена степень и характер влияния основных факторов (температура, содержание в растворе P_2O_5 и SO_3) на изучаемый процесс. Установлено, что

перекристаллизация в исследуемых условиях осуществляется по жидкофазному механизму.

Предложена математическая модель процесса перекристаллизации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, которая позволяет рассчитать степень перекристаллизации в текущий момент времени и время окончания процесса, задаваясь температурой реакционной массы и содержаниями P_2O_5 и SO_3 в жидкой фазе пульпы.

Кристаллизация метастабильного полугидрата и его технологическая стабильность (отсутствие перехода в стабильный ангидрит в течение 3-7,5 ч после перекристаллизации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) подтверждены данными электронной микроскопии, ИК-спектрометрии, рентгенофазовым и химическим анализами.

Полученные автором кинетические данные позволили определить основные технологические условия осуществления полугидратной стадии двухстадийного процесса, которые позволяют осуществить полугидратную стадию за 0,8-1,2 ч.

В четвёртой главе представлены результаты исследования процесса получения ЭФК дигидратно-полугидратным способом из фосфоритов Коксу на лабораторной установке непрерывного действия.

Полученные результаты подтвердили правильность выбора основных технологических условий осуществления отдельных стадий.

Показано, что предлагаемые технологические параметры процесса позволяют получить ЭФК с содержанием 29,2-30,3% P_2O_5 и 1,5-2,0% SO_3 . Коэффициент выхода в среднем составлял 98,6%. Полученный фосфополугидрат обладал относительно хорошими фильтрующими свойствами и низким содержанием технологических примесей.

Следует отдельно отметить, что разработанный дигидратно-полугидратный процесс характеризуется достаточно высокой интенсивностью (суммарное время пребывания пульпы на двух стадиях составляло ~ 2,7 ч),

которая позволяет ускорить переработку фосфатного сырья практически в 2 раза по сравнению с технологиями, реализованными в настоящее время в промышленных условиях.

В пятой главе приведены результаты исследований вяжущих свойств фосфополугидрата, наработанного на лабораторной установке при проведении непрерывного дигидратно-полугидратного процесса.

Автором установлено, что после сушки и доизмельчения фосфополугидрата получается гипсовый вяжущий материал Г-10 Б III (по ГОСТ 125-79).

В шестой главе представлены данные по разработке технологической схемы производства ЭФК из фосфоритов Коксу дигидратно-полугидратным способом мощностью 110 тыс. т P_2O_5 в год, а также обоснованы основные направления переработки образующегося в основном процессе фосфополугидрата в целевые продукты.

Анализ основных показателей предлагаемого автором дигидратно-полугидратного процесса и известных аналогов однозначно показывает преимущества разработанной новой технологии.

Предлагаемые технические решения при выборе основного технологического оборудования соответствует современным разработкам в рассматриваемом направлении. Здесь, безусловно, сказалось влияние на автора огромного опыта ведущих специалистов лаборатории ЭФК АО «НИУИФ».

В заключении по шестой главе совершенно верно дано обоснование разработанной технологии как малоотходной, энерго- и ресурсосберегающей.

Выводы диссертационной работы включают 11 пунктов, которые достаточно полно отражают ее теоретическое и прикладное значение.

Для удобства в работе также приведен список сокращений и условных обозначений.

Библиографический список представлен 175 отечественными и зарубежными источниками, что свидетельствует о широком информационном охвате и глубине проработки предмета исследования.

Достоверность и обоснованность результатов

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, приведенных в диссертации Ряшко А.И., подтверждается применением современных методов исследования, достаточно хорошей воспроизводимостью экспериментальных результатов.

Работа прошла апробацию на всероссийских и международных конференциях. Основные результаты работы докладывались на VI всероссийской с международным участием научно-практической конференции «Формирование и реализация экологической политики на региональном уровне» (г. Ярославль, 24-25 октября 2013 г.), V международной конференции РХО им. Д. И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности» (г. Москва, 29-30 октября 2013 г.), седьмой международной конференции «Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов и изделий» (г. Нижний Новгород, 10-12 сентября 2014 г.).

По результатам диссертационной работы опубликовано 7 печатных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, рекомендуемых ВАК. Получен 1 евразийский патент на изобретение. Научные публикации достаточно полно отражают основное содержание диссертации. Выводы по результатам работы обоснованы и соответствуют целям исследований и положениям, выносимым на защиту. Диссертационная работа хорошо структурирована и иллюстрирована.

Автореферат работы 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

Научную новизну диссертационной работы выражают следующие положения:

1. Дано физико-химическое обоснование осуществления высокотемпературного дигидратного процесса получения ЭФК с содержанием 28-30% P_2O_5 из рядовых фосфоритов Коксу.
2. Изучена кинетика перекристаллизации дигидрата сульфата кальция в полугидрат при температуре 86-94°C в фосфорнокислых растворах, содержащих 24-31% P_2O_5 и 7-9% SO_3 . В указанных условиях установлено практическое отсутствие фазового перехода полугидрата сульфата кальция в ангидрит в период до 7,5 ч.
3. Установлено, что перекристаллизация $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ в изученных условиях происходит по жидкофазному механизму.
4. Предложена математическая модель процесса перекристаллизации $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$.
5. Изучены и установлены оптимальные условия переработки рядовых фосфоритов Коксу (24,5% P_2O_5) в ЭФК 29-31% P_2O_5 в дигидратно-полугидратном режиме с одновременным получением гипсового вяжущего.

Практическая значимость работы заключается в разработке нового интенсивного дигидратно-полугидратного процесса получения ЭФК 29-31% P_2O_5 из низкосортных фосфоритов Коксу с достижением степени использования фосфатного сырья более 98%. Образующийся побочный продукт производства – фосфополугидрат – имеет огромный потенциал по сбыту для гипсовой и цементной промышленности.

В настоящее время в мировой практике отсутствуют технологии, позволяющие получать ЭФК 29-31% P_2O_5 из фосфатного сырья, содержащего около 24,5% P_2O_5 . Безусловно, разработанная технология представляет собой большой интерес для предприятий, географическое положение которых

относительно сырьевых ресурсов позволяет вовлекать в переработку фосфориты Коксу.

Материалы диссертационной работы Ряшко А.И. могут найти применение на предприятиях, отраслевых НИИ, в академических институтах и вузах химического и химико-технологического профиля при решении задач, связанных с исследованиями физико-химических свойств многокомпонентных систем и разработкой технологий фосфорной кислоты.

Замечания и вопросы по диссертации

1. В работе отсутствуют данные по химическому составу газов, отходящих на дигидратной и полугидратной стадиях процесса. Данный вопрос является важным, т.к. дигидратную стадию предлагается вести при повышенных температурах, что должно привести к увеличению перехода фтора (преимущественно в виде SiF_4) в газовую фазу, что в свою очередь повлечет к увеличению нагрузки на абсорбционную систему по сравнению с традиционным одностадийным дигидратным процессом.
2. На рисунке 6.4 (стр. 112) приводится блок-схема производства окускованного гипса из фосфополугидрата, в которой указывается, что фракция 10-100 мм окускованного дробленного гипса является сырьем для производства цемента, при этом данную фракцию также следовало бы считать и сырьем для производства строительного гипса («β-ПСК»). Поэтому правильнее было бы указать раздвоение стрелочки «фракция 10-100 мм» на два продукта.

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

Общая характеристика работы и соответствие паспорту специальности

Диссертационная работа Ряшко Андрея Ивановича «Разработка ресурсосберегающей технологии экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Коксу» 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;
3. способы и процессы защиты окружающей среды от выбросов производств неорганических продуктов, утилизация и обезвреживание неорганических производственных отходов;

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 Ряшко А.И. «Разработка ресурсосберегающей технологии экстракционной фосфорной кислоты из

фосфоритов Коксу» представляет собой законченную научно-квалификационную работу. По своей актуальности, научной новизне, достоверности и практическому значению диссертационная работа Ряшко А.И. соответствует критериям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор – Ряшко Андрей Иванович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – «Технология неорганических веществ».

Отзыв ведущей организации на диссертационную работу Ряшко А.И. рассмотрен и утвержден на заседании научно-технического совета ООО «Гипрохим» (протокол № 3 от 01 декабря 2015 г.).

Заместитель главного инженера

ООО «Гипрохим», к.т.н.



А.С. Соколов

Начальник отдела маркетинга и

развития ООО «Гипрохим», к.т.н.



Н.В. Левин

Подписи заместителя главного инженера, к.т.н. Соколова Андрея Сергеевича и начальника отдела маркетинга и развития, к.т.н. Левина Николая Викторовича заверяю.

начальник отдела кадров



Скрипник 01.12.2015г

Г.Б. Скрипник

ООО «Институт по проектированию заводов основной химической промышленности» (ООО «Гипрохим»)

105318 г. Москва, ул. Вельяминовская, д. 9

Тел.: +7 (495) 626-46-05

e-mail: ghm@giprohim.com