



**НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»**



Федеральное государственное унитарное предприятие  
«Институт химических реактивов и особо чистых  
химических веществ Национального исследовательского  
центра «Курчатовский институт»  
(НИИ «Курчатовский институт» – ИРЕА)

ул. Богородский вал, д. 3, г. Москва, 107076  
тел.: (495) 963-70-70, факс: (495) 963-70-71

07.05.2019 № 800-01/386

На № \_\_\_\_\_

В совет по защите докторских  
и кандидатских диссертаций  
Д212.204.05. при ФГБОУ  
ВО «Российский химико-  
технологический университет  
им. Д.И. Менделеева».

125047, г. Москва, Миусская пл. д.9

### **ОТЗЫВ**

**официального оппонента на диссертационную работу Кочетовой Инны  
Маратовны «Влияние структуры гранул сложных NP, NP(S) и NPK-  
удобрений на их физико-химические свойства», представленную к защите  
на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности  
05.17.01 – Технология неорганических веществ**

Представленная диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы, включающего 102 наименования. Работа включает 114 страниц основного текста, 20 таблиц и 57 рисунков.

#### **Актуальность диссертационной работы**

Диссертационная работа Кочетовой И.М. посвящена актуальному исследованию структуры гранул сложных фосфорсодержащих удобрений, а также поиску и разработке путей совершенствования технологии на стадии производства для улучшения физико-механических свойств готового продукта. Выбранная тема обусловлена тем, что сохранность качества минеральных удобрений, учитывая возрастающие объемы зарубежных поставок российских удобрений в условиях жаркого и влажного климата и большого числа перевалочных операций делает эту работу актуальной.

Автор при этом решал следующие задачи:

1. Выполнить анализ существующих и поиск новых методов исследования структуры гранул минеральных удобрений;
2. Провести поиск способов улучшения физико-химических характеристик продукта за счет совершенствования структуры гранул;
3. Выявить механизм обменных реакций между компонентами гранул и их влияния на физико-химические характеристики сложных фосфорсодержащих удобрений;
4. Изучить влияния распределения влаги между компонентами гранул сложных удобрений на их статическую прочность и слеживаемость готового продукта.

### **Краткое содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель, задачи работы и основные положения, вынесенные на защиту.

**В первой главе** представлен литературный обзор основных современных технологических схем производства сложных фосфорсодержащих минеральных удобрений. Анализируются производства азотно-фосфорных (NP) и азотно-фосфорных серосодержащих (NPS) удобрений по схеме с использованием барабанного гранулятора-сушилки (БГС), производимых на АО «Апатит», ООО «ПГ Фосфорит», ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» и ООО «Титановые инвестиции» (г. Армянск).

В главе представлены различные варианты схем с БГС со скоростным аммонизатором-испарителем или трубчатым реактором с предварительной упаркой и без упарки аммонизированных пульп. Проведённый литературный обзор позволил обосновать цели и задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** рассмотрены методы исследования трёх типов минеральных удобрений (NP, NP(S) и NPK), а также выбран оптимальный



метод исследования структуры и пористости гранул. В главе рассматривается определение статической прочности гранул образцов, проводимой по методике МВИ №1104-00209438-130-10 «Определение статической прочности гранул минеральных удобрений». (АО «НИУИФ», 2010 г.). При этом использовался прибор ИПГ-1М, позволяющий максимальную нагрузку на разрушение до 200 Н. Кроме того, статическую прочность гранул определяли на анализаторе текстуры TA.XTplus.

Определение слёживаемости минеральных удобрений проводилось по методике, разработанной в АО «НИУИФ». Значения слёживаемости определяли, как усилие, необходимое для разрушения сформировавшегося из гранул цилиндрического брикета, отнесённое к площади его сечения. Измерение усилий проводилось на анализаторе текстуры TA.XTplus.

Пористость гранул определяли на ртутном порозиметре Pascal 440 фирмы Thermo Fisher Scientific.

Исследование структуры гранул осуществлялось методом рентгеновской микротомографии на приборе SkyScan1172 (Bruker). Данный метод позволял определять структуру гранул с точностью 0,05-0,1% абс. Он позволяет также рассчитать общую пористость гранул и объём порового пространства.

Термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH STA 449 F5 Jupiter в потоке газообразного азота при скорости нагрева 2°C/мин в интервале температур 20-200°C.

Исследование структуры химического состава гранул проводилось методом сканирующей электронной микроскопии с применением микроскопа ТМ3030 (Hitachi, Япония) в АО «НИУИФ» и на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6510LV («JEOL», Япония).

Распределение химических элементов по поверхности сколов гранул определяли методом рентгенофлуорисцентного микроанализа.

По результатам анализов получено распределение пор по размерам в грануле моноаммонийфосфата МАФ 12-52 (рис. 2.1) и в грануле NPK 15-15-15 (рис. 2.2) и таблица значений пористости гранул для тех же марок удобрений (табл. 2.4).

Диссертант для исследования физико-механических и гигроскопических свойств гранулированных минеральных удобрений использовал современные методы и оборудование, обладающее высокой точностью замеров. Для исследования структуры был использован метод рентгеновской микротомографии.

**Третья глава** посвящена изучению влияния технологических параметров производства сложных минеральных удобрений на структуру гранул и физико-механические свойства продукта. С применением неразрушающих методов анализа – рентгеновской микротомографии – исследована структура гранул (NP, NP(S) и NPK)-удобрений, полученных в заводских условиях. К количественным показателям, описывающим структуру гранул в главе три, относятся общая пористость, внутренняя и открытая пористость, распределение пор по размерам, размеры отдельных крупных пор и трещин. Результаты исследований распределения пор по размерам для гранул МАФ и NPK представлены на рис. 3.2 и 3.9.

Диссертантом на рис. 3.3. представлена микрофотография и распределение химических элементов по сколу гранулы диамонийфосфата (ДАФ) марки 18-46. Томографическое сечение гранул NPS+S-удобрений с элементной серой, объёмная модель гранулы и распределение серы после введения в технологический процесс ПАВ представлены на рис. 3.4-3.6.

С применением неразрушающих методов был проведён сравнительный анализ структуры гранул и физико-механических свойств образцов МАФ. Результаты анализа представлены в виде микрофототграфий наиболее характерных сколов гранул на рис. 3.7. В таблице 3.2. приведена статическая прочность и пористость гранул МАФ. В таблице 3.3. представлены



морфометрические показатели для гранул NPK, включающие общий объём внутренних пор и общую пористость в процентах.

Результаты исследований гранул NPK представлены на рис. 3.10-3.14 и рис. 3.22.

Влияние дефектов структуры гранул NP, NP(S) и NPK-удобрений на их статическую прочность определяли на основе томографической съёмки во время их разрушения.

Общая пористость по данным рентгеновской томографии достигает 13-15%.

Таким образом, применение метода рентгеновской микротомографии позволило впервые получить экспериментальные данные о внутренней структуре гранул сложных минеральных удобрений. Дана оценка пористости, характера распределения пор и компонентов гранул по объёму. Показано, что структура гранул и характер распределения пор удобрений имеют принципиальные различия в зависимости от способов и механизмов гранулообразования.

**В четвёртой главе** исследовано влияние фазового состава сложных удобрений на их физико-механические свойства. Автором установлено, что для сложных NPK-удобрений на основе фосфатов аммония, полученных с вводом сырьевых компонентов KCl и частично  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в кристаллическом виде с потоком ретурра, обменные реакции между компонентами гранул практически не протекают.

Представляют интерес данные, полученные с помощью микрофотографии скола гранул NPK при введении KCl (рис. 4.7-4.8) с добавкой аммиачной селитры (рис. 4.9.).

Представлены результаты исследований физико-механических свойств NPK с различным содержанием нитратного азота. Установлено, что повышение слёживаемости при введении нитрата аммония обусловлено снижением точки гигроскопичности образующейся солевой системы изотермы сорбции образцов.

Статическая прочность гранул при введении нитратного азота несколько возрастает, как показано на рис. 4.13, 4.14.

Автором установлено, что в общем случае при производстве сложных удобрений на основе фосфатов аммония с вводом сырьевых компонентов KCl и частично  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в кристаллическом виде через ретур, конверсионные реакции в продукте практически протекают и не влекут за собой существенного изменения фазового состава.

**В пятой главе** исследовано влияние распределения влаги между компонентами гранул сложных NP и NPK-удобрений на их статическую прочность. Для исследования статической прочности гранул с различным типом структуры и процесса их разрушения в зависимости от различных факторов использовался анализатор текстуры TA.XT plus.

Результаты исследований показали, что вся влага (до 80-90%) в продукте приходится только на фосфатную часть гранулы и является определяющим фактором её прочности.

Исследования показали, что на перераспределение влаги влияет гранулометрический состав удобрения. Как правило, более высокую влажность имеют крупные гранулы и меньшую – мелкие фракции. Автор делает вывод, что для предотвращения перераспределения влаги между гранулами необходимо выпускать продукт с максимально однородным гранулометрическим составом.

В общих выводах сформулированы основные результаты диссертационной работы, которые находятся в полном соответствии с результатами проведённых исследований.

**Степень обоснованности и достоверности научных выводов диссертации.** Обоснованность научных положений и выводов работы Кочетовой И.М. базируется на современных методах теоретических и экспериментальных исследований. При контроле параметров структуры гранул исследуемых NP, NP(S) и NPK-удобрений использовались апробированные методы и аттестованное лабораторное оборудование.



Достоверность представленных положений обеспечивается результатами экспериментальных исследований, впервые проведенных методом рентгеновской микротомографии и представленной в виде графических зависимостей и таблиц.

В работе подтверждена точность измерений, выполнен достаточный объем исследований и проведена апробация результатов на пяти международных конференциях и международном семинаре.

### **Научная новизна диссертационной работы**

1. С применением метода рентгеновской микротомографии впервые получены и обобщены экспериментальные данные о внутренней структуре гранул сложных минеральных удобрений, оценена пористость, характер распределения пор и компонентов гранул по объему;

2. С помощью неразрушающих методов контроля (рентгеновская микротомография, сканирующая электронная микроскопия - СЭМ) показано, что структура гранул и характер распределения пор удобрений, полученных по схемам с барабанным гранулятором-сушилкой (БГС) и аммонизатором-гранулятором и сушильным барабаном (АГ-СБ), имеют принципиальные различия. Это объясняется различием механизмов гранулообразования. Общая пористость гранул удобрений, полученных по схеме с БГС, составляет в среднем 4-6%, при этом поры в основном мелкие (диаметр до 20 мкм) и расположены группами в приповерхностном слое. Для гранул удобрений, полученных по схеме с АГ-СБ, общая пористость в среднем составляет 1-3% и приходится в основном на одиночные крупные (диаметр до 100 мкм) поры;

3. Выявлено, что в гранулах NPK- и NP(S)-удобрений, производимых по схеме АГ-СБ с вводом сырьевых компонентов с потоком внешнего ретурна, кристаллы сульфата аммония и хлористого калия равномерно распределены в объеме фосфатной связующей, а имеющиеся в гранулах поры не связаны с их низкой смачиваемостью;

4. Установлено, что для сложных NPK-удобрений на основе фосфатов аммония, полученных с вводом сырьевых компонентов (KCl,  $(NH_4)_2SO_4$ ) в

кристаллическом виде с потоком внешнего ретурра, обменные реакции между компонентами гранул практически не протекают. В реакции, протекающей на границах кристаллов, участвует не более 2-3% масс. от общего количества компонентов;

5. Выявлено, что на слеживаемость влияет не только среднее влагосодержание, но и процесс перераспределения влаги между гранулами. При одинаковом среднем влагосодержании ( $W=1\%$ ) слеживаемость смеси сухого и влажного продукта до 5 раз выше, чем слеживаемость однородного по влаге продукта;

**Практическая значимость диссертационной работы** заключается в следующем:

1. Для исследования структуры гранул и уточнения фазового состава минеральных удобрений предложено применять неразрушающие методы контроля – рентгеновскую микротомографию и сканирующую электронную микроскопию;

2. Для снижения влияния перераспределения влаги между гранулами разных фракций на слеживаемость продукта рекомендовано производить продукт с максимально однородным гранулометрическим составом (от 2 до 5 мм);

3. Разработаны рекомендации по улучшению потребительских свойств гранулированных минеральных удобрений за счет совершенствования структуры гранул. При производстве серосодержащих удобрений за счет увеличения смачиваемости элементной серы путем введения в технологический процесс высокоактивных ПАВ удалось снизить пористость гранул с 7,5% до 2,4-2,7% и обеспечить равномерное распределение серы по объему гранул;

4. При производстве НРК-удобрений с добавкой карбамида во избежание термического разложения карбамида и разрушения вследствие этого структуры гранул следует вести сушку продукта в мягком режиме, температура продукта не должна превышать 90°C.



### **Публикации, отражающие основное содержание диссертации**

По материалам диссертационной работы опубликованы 8 научных статей, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК.

### **Автореферат диссертации**

Основные идеи, положения, результаты, выводы и содержание диссертационной работы отражены в автореферате в полной мере.

### **Замечания по работе:**

1. Не раскрыт механизм образования плёнки на поверхности гранулы при её прохождении через факел распыла аппарата БГС. На основании каких экспериментальных данных автор утверждает, что плёнка пульпы заполняет имеющиеся поверхностные поры и трещины в грануле?

2. В тексте диссертации не подтверждена взаимосвязь способа подачи аммиачной селитры в различные точки технологической схемы на качество НРК-удобрений.

3. Чем обусловлен выбор карбамида в качестве азотсодержащего компонента сложных удобрений?

4. Что является критерием оценки при определении рационального распределения пор в гранулах удобрений, размеров пор и трещин?

5. В работе не приведены документы, которые подтверждают использование результатов полученных в диссертации для внесения их в регламент технологических процессов.

6. Из рис. 2.1. и 2.2. не ясно, графические зависимости (интегральная кривая и гистограмма) относятся к удельному объёму пор или к пористости и какой из этого следует вывод.

7. Из рис. 3.4-3.6 не ясно, как влияет использование ПАВ на равномерность распределения серы в объёме гранулы.

8. В работе часть рисунков, подрисуночных надписей и графических зависимостей выполнены не в соответствии с требованиями, предъявляемыми к оформлению диссертации.

Отмеченные выше замечания не снижают значимость проведённых исследований и не отражаются на общей положительной оценке диссертации.

### **Заключение**

Диссертация Кочетовой И.М. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой изложены научно обоснованные технологические решения, имеющие существенное значение для отрасли производства минеральных удобрений.

Тема, содержание и полученные результаты соответствуют специальности 05.17.01. Технология неорганических веществ.

Диссертация Кочетовой И.М. «Влияние структуры гранул сложных NP, NP(S) и NPK-удобрений на их физико-химические свойства» соответствует паспорту специальности 05.17.01 - «Технология неорганических веществ» - в частях формулы специальности: п. 2 «Технологические процессы (химические, физические и механические) изменения состава, состояния, свойств, формы сырья, материала в производстве неорганических продуктов и в частях области исследований: п. 1 «Химические и физико-химические основы технологических процессов: химический состав и свойства веществ, термодинамика и кинетика химических и межфазных превращений», п. 6 «Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами».

Автореферат полностью соответствует структуре и содержанию диссертации.

Диссертационная работа соответствует критериям, установленным требованиям п. 9-14 требований «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 г, предъявляемым к кандидатским диссертациям.



Считаю, что её автор работы, Кочетова Инна Маратовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 - «Технология неорганических веществ».

Официальный оппонент

Заместитель директора по науке ФГУП

«Институт химических реактивов и

особо чистых химических веществ

Национального исследовательского

центра «Курчатовский институт»,

доктор технических наук (05.17.08)

доцент

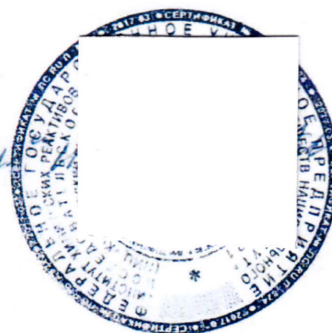
Макаренков Дмитрий Анатольевич

Почтовый адрес: 107076, Россия, г. Москва, Богородский Вал, д. 3

E-mail: [makarencovd@mail.ru](mailto:makarencovd@mail.ru)

«Подпись Макаренкова Д.А. заверяю

*специалист по кадрам  
НИИ «Курчатовский институт»*



*Макаренков Д.А.*