

## В диссертационный совет РХТУ.05.01.

125047, г. Москва, Миусская пл. д.9

### ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Колпакова Вячеслава Михайловича

«Получение NPK-удобрений путём совместной аммонизации смеси азотной и фосфорной кислот», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности

05.17.01 – Технология неорганических веществ (технические науки)

**Актуальность работы.** Диссертационная работа Колпакова В.М. посвящена разработке и внедрению инновационной технологии получения комплексных концентрированных нитратсодержащих NPK-удобрений. В настоящее время для сельскохозяйственных производителей требуется широкий ассортимент удобрений, необходимый для различных видов сельскохозяйственных культур, выращиваемых на различных типах почв. Важным фактором востребованности комплексных удобрений на основе NPK и NP-удобрений является использование добавок в различной форме. Карбамид или нитрат аммония повышает агрохимическую ценность получаемых удобрений. При этом получаемые удобрения на основе совместной аммонизации смеси азотной и фосфорной кислот должны обеспечивать хорошие показатели качества гранул и, в частности, по прочностным характеристикам и по содержанию питательных веществ.

Разработка такой модернизированной технологии с использованием стандартного аппаратного оформления технологической схемы делает эту работу актуальной.

**Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в работе,** заключается в следующем:

1. Разработан процесс совместной аммонизации смеси азотной и фосфорной кислот и при этом определены химический и фазовый состав нитратсодержащих NPK- и NP-удобрений, полученных при различной степени нейтрализации. Определены характеристики образующихся кристаллических фаз, и выявлено их влияние в различных двойных солях и твёрдых растворах.

2. Получены реологические характеристики реакционных пульп для стадий: нейтрализации аммиаком смеси кислот; введения сульфата аммония и хлорида калия. Выявлено влияние зависимостей вязкости систем от содержания влаги, температуры и составов получаемых NPK-удобрений, описываемое эмпирическими уравнениями.



3. С использованием сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской спектроскопии показано, что предварительное смешение сульфата аммония, хлорида калия и нитрата аммония обеспечивает полное завершение конверсионных взаимодействий между компонентами. Это обеспечивает более высокую статическую прочность гранул.

4. Получено уравнение для определения адиабатического периода индукции, что позволяет определять потенциальную опасность термического самовоспламенения гранулированного удобрения.

**Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов.** Колпаковым В.М. получены результаты, которые являются значимыми для науки и производства, а именно:

1. Предложена модернизированная технология получения нитросодержащих NPK-удобрений различных марок, использующая совместный эффект аммонизации азотной и фосфорной кислот при использовании стандартного оборудования.

2. Разработан экологически безопасный способ получения нитратсодержащих NPK-удобрений с повышенной термической устойчивостью и защищённый патентом на изобретение № RU2541641C1 «Способ получения комплексного удобрения».

3. Выданы исходные данные для проектирования нового производства NPK-удобрений мощностью 900 тыс. тонн в год. Аппарат из этой схемы – преднейтрализатор, новая схема двухстадийной нейтрализации внедрены на АО «Апатит» в 2019 году.

4. Разработанные диссертантом технологические решения внесены в раздел перспективных технологий информационно-технического справочника по наилучшим доступным технологиям ИТС 2-2019 и в перечень современных технологий для инвестиционных контрактов № 3143-р, утверждённый распоряжением Правительства РФ от 28.11.2020.

**Надежность и достоверность** результатов, полученных в работе, базируется на современных методах теоретических и экспериментальных исследований. При контроле параметров структуры гранул исследуемых NP и NPK-удобрений использовались апробированные методы и аттестованное лабораторное оборудование. Достоверность представленных положений обеспечивается результатами экспериментальных исследований, проведённых методом рентгеновской микротомографии, ДТГ, ТГ и ДСК, представленных в виде графических зависимостей и таблиц.

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

**Общая характеристика работы.** Диссертация изложена на 140 страницах машинописного текста и содержит 22 таблицы, 56 рисунков и 102 литературные ссылки. Работа состоит из введения, трёх глав, заключения, списка литературы и приложений.



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

**В первой главе** представлен литературный обзор, где отражена агрохимическая ценность нитратсодержащих NPK-удобрений. Проведён анализ производства комплексных удобрений (нитроаммонофосфатов), проведён анализ процессов нейтрализации смеси кислот в различном аппаратурном оформлении и рассмотрены процессы с отдельной нейтрализацией кислот. Также проанализированы литературные данные по растворимости в системах моноаммонийфосфат (МАФ) и диамонийфосфат (ДАФ). Приведена информация по физико-химическим, структурно-деформационным свойствам и термической устойчивости нитратсодержащих NPK-удобрений. Проведённый литературный обзор позволил сформулировать цели и задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** рассмотрены свойства и характеристики используемого сырья и реактивов, методики экспериментальных исследований и методов аналитического контроля. Выполнены анализы химических составов образцов нитратсодержащих NPK и NP-удобрений различных марок. Показано, что увеличение степени нейтрализации для всех марок приводит к увеличению содержания аммонийного азота и уменьшению доли нитратного азота. При этом снижается расход азотной кислоты, что приводит к улучшению физико-механических свойств гранул и повышению термической устойчивости удобрений.

По данным рентгенофазового анализа был исследован солевой состав кристаллической составляющей в зависимости от мольных соотношений (МО) аммиака к кислоте. Выявлено влияние МО на содержание двойных солей и твёрдых растворов. Автор провёл подробное исследование реологических свойств модельных пульп в зависимости от МО, влажности и температуры. По результатам анализа зависимости вязкости аммонизированных нитратно-фосфатных пульп, представленных на рисунках 2.8-2.13 (из диссертации) автор сделал важные выводы о том, что рост содержания в пульпе нитрата аммония (НА) при мольном соотношении  $МО = 1,4$  приводит к снижению её вязкости. Установлено, что увеличение содержания сульфата аммония (СА) повышает вязкость в два раза из-за понижения растворимости фосфатов аммония в присутствии СА.

Проанализировано влияние внесения хлорида калия (ХК) на вязкость модельных пульп (рис. 2.16 и 2.17 из диссертации). Установлено, что внесение ХК значительно увеличивает вязкость, особенно в диапазоне влажности 20 %. Это объясняется увеличением количества твёрдой фазы, и для марок 16:16:16 рекомендуется ХК в пульпу не вводить. При другом соотношении – 22:11:11 – ввод ХК не влияет на вязкость пульпы, что объясняется вступлением зернистого хлористого калия в обменные реакции с МАФ, СА, НА. На основании проведённых исследований по реологическим свойствам различных типов пульп была определена оптимальная вязкость пульпы при изменении параметров влажности и температуры как на стадии их нейтрализации, так и смешения с ХК. По результатам исследований



предложены эмпирические уравнения для определения вязкости различных модельных пульп в зависимости от температуры и влажности.

На наш взгляд более предпочтительным было бы провести обработку полученных экспериментальных зависимостей с использованием метода статистического планирования эксперимента. Это позволило бы создать номограммы, которые можно было использовать в производственном процессе.

При создании технологических линий важно знать характеристики плотности и температуры кипения перерабатываемых пульп. Были получены графические зависимости изменения плотности и температур кипения пульп при различном содержании твёрдой фазы и влажности пульп. Экспериментальные данные были также обработаны в виде эмпирических уравнений.

Предлагаемые автором NPK-удобрения на основе аммонизации смеси азотной и фосфорной кислот являются нитратсодержащими удобрениями сложного солевого состава. Входящий в состав этих удобрений нитрат аммония является гигроскопичным компонентом, что приводит к увеличению слеживаемости и снижению прочностных характеристик гранулированного продукта.

Автором были проведены комплексные исследования по влиянию магнийсодержащих добавок (МД) на статическую прочность и слеживаемость минеральных удобрений различных марок. Была определена оптимальная норма ввода магнийсодержащих добавок, которые обеспечивают требуемые структурно-деформационные характеристики готового продукта. Был выявлен механизм влияния МД на структуру гранул, который связан с образованием магнийаммонийфосфатов, сложных фторфосфатов и других соединений, которые способствуют образованию мелкокристаллической структуры с более высокой плотностью и прочностью. Снижение прочности гранул автор объясняет влиянием добавок, которые изменяют пористую и дислокационную структуру материала.

Важным вопросом при повышении качества комплексных нитратсодержащих удобрений является их термическая устойчивость. Ранее была установлена зависимость термической устойчивости от вида выпускаемого удобрения и содержания в нём питательных компонентов, ускоряющих разложение нитрата аммония. Было предложено уменьшить содержание нитратного азота за счёт увеличения степени нейтрализации фосфорной кислоты и повышения мольного отношения (МО) аммиака к фосфорной кислоте. В результате нитратная составляющая была заменена на её аммонийные формы.

Изучение кинетики термического разложения проводили методом микрокалориметрии с расчётом адиабатического периода индукции ( $\tau_{ад}$ ). Термическая устойчивость изучалась с использованием методов ТГ, ДТГ и ДСК. Были установлены факторы, влияющие на потенциальную опасность термического самовоспламенения образца удобрения, полученного с низкой степенью нейтрализации. Было получено уравнение для расчёта адиабатического периода индукции, которое учитывает полную теплоту процесса, теплоёмкость образца,



энергию активации и реакции разложения. Полученные значения  $\tau_{ад}$  представлены также в виде графических зависимостей от температуры.

Анализ экспериментальных данных, полученных методами ТГ, ДТГ и ДСК позволил выявить механизм разложения нитрата аммония. Установлено, что в присутствии хлора изменяются пути образования  $\text{NH}_3\text{NO}_2$ , что приводит к снижению энергии активации процесса разложения.

**Третья глава** посвящена разработке технологической схемы производства нитратсодержащих  $\text{NP}$  и  $\text{NPK}$ -удобрений. Отличием её от существующих схем является организация стадий аммонизации кислот и абсорбционных стоков в преднейтрализаторе ПН, емкостях с мешалками с вводом добавок и использованием трубчатых реакторов, где осуществляется совместная аммонизация серной, части фосфорных кислот и абсорбционной жидкости жидким аммиаком.

Другое оборудование, используемое в схеме – аммонизатор-гранулятор (АГ), барабанная сушилка (СБ), холодильное и кондиционируемое оборудование являются стандартными.

По диссертационной работе Колпакова М.В. имеется ряд **замечаний**:

1. Из диссертации не ясно, каким образом водорастворимые, применяемые в новой технологии  $\text{P}_2\text{O}_5$  влияют на агрохимические свойства удобрения. В работе не указано, проводились ли агрохимические испытания разработанных марок минеральных удобрений.

2. Из работы не ясно, в каких случаях и в каких условиях происходит локальный перегрев массы удобрений, и когда возникает процесс дефлаграции (сигарообразное горение) а также воспламенение со взрывом?

3. Какова разница в фазовом составе представленных удобрений равновесных и неравновесных марок по их нитратной составляющей и как на это влияет мольное отношение?

4. На наш взгляд более предпочтительным было бы провести обработку полученных экспериментальных зависимостей с использованием метода статистического планирования эксперимента. Это позволило бы создать номограммы, которые можно было использовать в производственном процессе.

5. Из приведённых материалов диссертации не ясно, есть ли акты о внедрении разрабатываемой технологии на производстве?

Вышеприведенные замечания не изменяют положительной оценки работы оппонентом. Диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование с использованием современных инструментальных методов анализа. Сделанные в диссертации выводы являются обоснованными, работа обладает теоретической и практической значимостью и научной новизной.

Публикации по теме и автореферат полно отражают её основное содержание. Результаты исследований прошли апробацию на ряде научных мероприятий и вошли в тезисы докладов различных конференций. По материалам диссертации опубликовано 10 работ, в том числе 2 статьи в журналах, индексируемы в Web of



Science и Scopus, 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 5 докладов на международных конференциях и 1 патент на изобретение.

**Заключение.**

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

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 05.17.01 - Технология неорганических веществ (п. 1 формулы специальности «Производственные процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты», 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» области исследований) и требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г.

Считаю, что автор работы, Колпаков Вячеслав Михайлович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 - Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент,  
доктор технических наук, доцент,  
заместитель директора по науке  
НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА



Макаренков Дмитрий Анатольевич

Почтовый адрес: 107076, Россия, г. Москва, Богородский Вал, д. 3  
Тел.: 8(495)963-70-70  
e-mail: makarenkovd@mail.ru

Подпись руки Д.А. Макаренкова заверяю.  
Ученый секретарь-руководитель АУС  
НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА, к.х.н.

Архипова А.А.