

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке и инновациям

ФГАОУ ВО «Пермский национальный
исследовательский политехнический

университет» д.т.н., профессор

В.Н. Кортаев

2021 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации - ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» на диссертационную работу Колпакова В.М. «Получение NPK-удобрений путем совместной аммонизации смеси азотной и фосфорной кислот», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – «Технология неорганических веществ».

Актуальность диссертационной работы Колпакова В.М. заключается в том, что она направлена на разработку новых и модернизацию существующих технологий комплексных минеральных удобрений, производство которых является основой устойчивого развития сельского хозяйства России. Разработка и внедрение новых инновационных технологических решений опирается на знания физико-химических основ процессов, потребительских свойств гранулированных минеральных удобрений.

Несомненной научной новизной обладают полученные автором новые знания:

1. Определены химический и фазовый составы нитратсодержащих NPK- и NP-удобрений, полученных при различной степени нейтрализации. Основными кристаллическими фазами являются: NH_4Cl , содержание которого практически не изменяется с ростом степени нейтрализации, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, доля которого непрерывно увеличивается, и различных двойных солей и твердых растворов: $(\text{K}_{0,952}(\text{NH}_4)_{0,048})\text{NO}_3$, $(\text{K}_{0,37}(\text{NH}_4)_{0,63})\text{H}_2\text{PO}_4$, $2\text{KNO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{K}_{0,70}(\text{NH}_4)_{0,30})_2\text{SO}_4$, общее содержание которых снижается при увеличении степени нейтрализации, что обусловлено снижением содержания NH_4NO_3 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, вступающих в конверсионные взаимодействия с KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

2. Установлены реологические характеристики (вязкость, плотность) реакционных пульп для стадий: нейтрализации аммиаком смеси кислот; введения сульфата аммония и хлорида калия. Для зависимостей вязкости систем $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - NH_4NO_3 - KCl и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - NH_4NO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - KCl от содержания влаги, температуры и составов получаемых NPK удобрений предложены описывающие их эмпирические уравнения

3. Выявлено, что с ростом степени нейтрализации смеси кислот значительно увеличивается термическая устойчивость нитратсодержащих NPK-удобрений (при росте степени нейтрализации фосфорной кислоты, выраженной мольным отношением $[\text{NH}_3]:[\text{H}_3\text{PO}_4]$ (МО) от 1,0 до 1,9 количество выделяемого тепла и потеря массы уменьшаются приблизительно в 1,7 раза), что объясняется увеличением содержания диаммонийфосфата и сульфата аммония, являющихся ингибиторами термического разложения. При этом обнаружено, что продукты с высоким содержанием суммарного азота и низкой степенью нейтрализации (марка 22:11:11) менее термически устойчивы, чем индивидуальная

аммиачная селитра, что связано с высоким содержанием в них нитратного азота и каталитическим влиянием хлоридов на термическое разложение.

4. Впервые установлены количественные показатели по влиянию степени нейтрализации на составы и основные физико-механические свойства гранулированных NPK-удобрений: увеличение степени нейтрализации (рост МО от 1,0 до 1,6÷1,7) для различных марок способствовало снижению слеживаемости на 10÷60 % и коэффициента гигроскопичности на 3÷40%.

Практическая значимость работы заключается в том, что:

1. предложена новая гибкая технология получения различных марок нитратсодержащих NPK-удобрений с использованием действующего в промышленности оборудования.

2. предложен и апробирован в промышленных условиях пожаро-взрывобезопасный, энергосберегающий и экологичный способ получения нитратсодержащих NPK-удобрений с повышенной термической устойчивостью. Получен патент на изобретение № RU2541641C1 «Способ получения комплексного удобрения».

3. определены оптимальные условия проведения стадий нейтрализации смеси кислот, введения в пульпы сыпучих сырьевых компонентов, гранулирования и сушки гранул.

4. разработаны и выданы исходные данные для проектирования нового производства гранулированных нитратсодержащих NPK-удобрений мощностью 900 тыс. тонн физической массы в год. В 2019 году на технологической системе № 3 участка №2 Производства минеральных удобрений АО «Апатит» внедрены аппарат преднейтрализатор и новая схема двухстадийной нейтрализации.

5. разработанные и реализованные 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.

Достоверность и обоснованность результатов

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, приведенных в диссертационной работе Колпакова В.М., подтверждается применением современных методов и исследовательского оборудования, хорошей воспроизводимостью экспериментальных результатов и их проверкой, а также публикациями в изданиях, рекомендуемых ВАК и МБЦ.

Результаты настоящей работы докладывались на международной конференции «Гранулированные и жидкие минеральные удобрения на основе аммиачной селитры (технология, оборудование, хранение, техника безопасности)» (г. Великий Новгород, 7-9 июня 2016 г.), международной научно-практической конференции «Наилучшие доступные технологии в отрасли минеральных удобрений: проблемы, реализация и перспективы» (г. Череповец, 14-16 февраля 2017 г.), международной конференции «Phosphates 2018» (Март 2018, Марракеш, Марокко), 21-я международной конференции по агрохимии и инновационным технологиям удобрений «ICACIFT 2019» (Апрель 2019, Стамбул, Турция), V Международная конференция по инновациям и технологиям в фосфатной промышленности «SYMPHOS» (Октябрь 2019, Бен Герир, Марокко). Научные публикации достаточно полно отражают основное содержание работы. Заключение по результатам исследований обосновано и соответствует цели и положениям, выносимым на защиту. Автореферат диссертации в полной мере отражает ее основное содержание, научную новизну, практическую значимость и выводы. Как следует из материала диссертации и автореферата, основные результаты были опубликованы в ведущем российском издании: «Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология», а также в журнале «Химическая технология».

Оформление диссертации и автореферата

Диссертация написана грамотным научным языком, аккуратно оформлена с большим количеством иллюстративного материала и достаточным набором первичных данных, выдержана логическая последовательность изложения материала.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы

Разработанные в диссертации основы технологии комплексных удобрений будут использованы для проектирования нового производства гранулированных нитратсодержащих NPK-удобрений мощностью 900 тыс. тонн физической массы в год.

Состав разделов диссертации

Диссертационная работа Колпакова В.М. состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы и приложений и представлена на 140 страницах машинописного текста. Иллюстративный материал содержит 56 рисунков и 22 таблицы. Библиографический список включает 102 наименования, в том числе 22 зарубежных.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и комплексные задачи исследования.

Первый раздел посвящен анализу литературных данных о нитрат-содержащих NPK-удобрений, способах получения нитроаммофосфатов, процессах нейтрализации смеси кислот, растворимости компонентов системы, содержащей аммиак, фосфорную кислоту и воду. В разделе также рассмотрены физико-химические и структурно-механические свойства нитрат-содержащих комплексных удобрений, их термическая устойчивость. В разделе квалифицированно описаны и обстоятельно проанализированы все особенности составов нитрат-содержащих NPK-удобрений, способов их получения и характеристик удобрений. На основании выполненного анализа грамотно сформулированы цель и задачи исследований.

Во втором разделе диссертации описаны способы проведения экспериментов и методики аналитического контроля. Вызывает уважение использование самого современного научного оборудования и методов изучения характеристик, определения фазового состава, термического поведения исследуемых удобрений, включающих электронную сканирующую микроскопию, микрорентгеноспектральный, рентгенофазовый и синхронный термический анализы.

С использованием указанных методов автор диссертации экспериментально исследовал и установил химические и фазовые составы нитрат-содержащих NPK- и NP-удобрений, полученных при различных условиях нейтрализации смеси кислот аммиаком. Также в разделе приведен большой объем полученных новых данных о вязкости пульп, образующихся в процессе получения нитрат-содержащих комплексных удобрений, плотности и температуре кипения выпариваемых растворов, статической прочности и гигроскопичности гранул получаемых марок удобрений. Важной информацией являются также полученные данные о термическом поведении удобрений различного состава. В результате исследований термических характеристик выявлены безопасные составы удобрений. Несомненно, что эта информация важна для оптимизации и проектирования технологии комплексных удобрений.

Третий раздел диссертации является логическим продолжением результатов исследований в 1 и 2 разделах и посвящен технологическим аспектам. Рассмотрены принципиальная схема производства гранулированных нитрат-содержащих NPK- и NP-удобрений, материальные и тепловые балансы основных стадий технологии. Диссертационная работа завершается выводами и списком литературы. Выводы включают 7 пунктов

Диссертационная работа Колпакова Вячеслава Михайловича «Получение NPK-удобрений путем совместной аммонизации смеси азотной и фосфорной кислот» соответствует паспорту специальности 05.17.01 - «Технология неорганических веществ» - в частях формулы специальности:

1. технологические процессы (химические, физические и механические) изменения состава, состояния, свойств, формы сырья, материала в производстве неорганических продуктов;

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. свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами.

Замечания и вопросы по диссертации и автореферату

1. В лабораторных исследованиях по получению комплексных удобрений использован чистый галургический хлорид калия, а в производстве - возможно использование флотационного хлористого калия, обработанного аминами и содержащего примеси. Как будут влиять амины и примеси во флотационном продукте KCl на показатели технологии и качество комплексных удобрений?
2. В технологической части диссертации не приведены данные по составам и количеству образующихся газов. Как влияет на коррозионные характеристики оборудования и выбор технологии состав и количество образующихся газов?
3. На стр.60 указано, что внесение KCl при производстве NPK-удобрения марки 16-16-16 в пульпу не рекомендуется. А каким образом и в каком виде в этом случае вносится калий в состав удобрения?
4. На стр.60 приведены уравнения, описывающие зависимости вязкости от температуры и влажности, но не указаны ограничительные условия и оценка их адекватности. Какова воспроизводимость полученных данных по вязкости?
5. В выводах по разделу 2,3 не приведены сведения об установленных величинах температур кипения.
6. На стр. 68 данные таблицы 2,4 целесообразно было бы обработать с использованием метода регрессионного анализа, а полученное уравнение использовать для оптимизации.

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Колпакова В.М.

Заключение

На основании вышеизложенного считаем, что диссертация Колпакова В.М. «Получение NPK-удобрений путем совместной аммонизации смеси азотной и фосфорной кислот» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных соискателем исследований установлены химический и фазовый составы многокомпонентной системы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4\text{-KCl}$, показано что введение нитрата аммония значительно снижает вязкость аммофосфатных пульп, а введение в пульпы сульфата аммония и хлорида калия (для марки 16:16:16) приводит к увеличению вязкости и возрастанию доли твердой фазы в пульпах. Установлено, что предварительное смешение сульфата аммония, хлорида калия и нитрата аммония, при котором конверсионные взаимодействия полностью завершаются, позволяет снизить слеживаемость NPK-удобрения и повысить статическую прочность гранул. Определена оптимальная норма внесения магнийсодержащей добавки, способствующая увеличению статической прочности гранул и снижению тенденции к слеживаемости. Изучена кинетика термического разложения образцов удобрений марки

22:11:11, при различном соотношении аммиака и фосфорной кислоты с расчётом адиабатического периода индукции. Исследовано термическое разложения образцов удобрений марок 22:11:11, 26:13:0, 17:17:17 с различным соотношением $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$. Разработаны практические рекомендации по безопасному ведению процесса и обращению с продуктами различных марок. Разработаны и выданы исходные данные для проектирования нового производства NP-, NPK-удобрений мощностью 900 тыс. т/год.

По своей актуальности, научной новизне, достоверности и практическому значению диссертационная работа Колпакова В.М. соответствует критериям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Правительством РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (ред. от 11.09.2021 г.), а ее автор – Колпаков Вячеслав Михайлович - заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 - «Технология неорганических веществ».

Диссертация и отзыв ведущей организации на диссертационную работу Колпакова В.М. рассмотрены и утверждены на заседании кафедры «Химические технологии» ПНИПУ (протокол № 3 от 26 октября 2021 г.).

Отзыв составил:

Доктор технических наук, профессор кафедры

«Химические технологии»

ФГАОУ ВО «Пермский национальный
исследовательский политехнический университет»,

Пойлов Владимир Зотович

Диссертация защищена по специальности

05.17.01 «Технология неорганических веществ»

Подпись  дата 29.10.2021

И.о. заведующего кафедрой «Химические технологии»

ФГАОУ ВО «Пермский национальный

исследовательский политехнический университет»,

кандидат технических наук, доцент

Кобелева Асия Рифовна

Подпись  дата 29.10.2021

614990, Пермский край, г. Пермь, Комсомольский проспект, д. 29

Тел. +7 (342) 2-198-067, 2-123-927

E-mail: rector@pstu.ru

Подпись Пойлова В.З. заверяю:

Зам. начальника УК
Н.В. Колчина

Подпись Кобелевой А.Р. заверяю:

Зам. начальника УК
Н.В. Колчина

