

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора химических наук, профессора Удалова Юрия Петровича на диссертацию Карапетяна Кирилла Гарегиновича на тему «Технология удобрений и биосорбентов на основе фосфатных стекол», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Диссертационная работа К.Г. Карапетяна «Технология удобрений и биосорбентов на основе фосфатных стекол» посвящена физико-химическим и технологическим исследованиям по созданию основ технологии получения неорганических фосфатных удобрений и биосорбентов на основе фосфатных стекол. Автор изучил свойства, структуру, кинетику растворения стеклообразных фосфатных материалов с целью разработки промышленной технологии производства стеклообразных фосфатных удобрений пролонгированного действия и биосорбентов для нефтееочистки.

Актуальность

Повышение продуктивности растениеводства во многом основано на использовании удобрений. Причём наиболее эффективны комплексные удобрения, содержащие биологически незаменимые химические элементы (фосфор, азот и калий) с регулируемой скоростью растворения.

Использование стеклообразных фосфатных материалов в качестве неорганических удобрений целесообразно в связи с тем, что в определенной области составов они химически неустойчивы и обладают значительной растворимостью под действием грунтовых вод, также стеклообразные материалы легко модифицируются любыми микроэлементами, в соответствии с поставленными агрономами требованиями. Их регулируемая скорость растворения обеспечивает полноценное питание растений, без ударных нагрузок на корневую систему и без загрязнения окружающей среды, что является основным недостатком традиционных поликристаллических удобрений. Применение фосфатных стеклообразных материалов в качестве удобрений и биосорбентов способствует экологически безопасному и рациональному природопользованию, решению задач по очистке почвы и воды от нефтепродуктов.

Фосфатные стеклообразные материалы находят применение в качестве оптических стекол, и до сих пор синтезируются в небольших объемах. Для использования фосфатных стекол в качестве удобрений необходима была разработка и внедрение технологии их массового производства, что подтверждает актуальность научно-технических исследований Карапетяна К.Г., направленных на получение фосфатных стеклообразных удобрений в ваннах стекловаренных печей непрерывного действия.

Краткое содержание и результаты работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, 11 приложений. Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования.

Глава 1 (литературный обзор) посвящена рассмотрению материалов о промышленных поликристаллических удобрениях и технологии их производства, наиболее подробно рассмотрены фосфатные удобрения и плавленные фосфаты. Изучены основные работы по строению стекла. Особое внимание уделено строению и свойствам фосфатных стекол.

Глава 2 содержит обзор методик эксперимента по изучению кинетики растворимости фосфатных стекол, синтеза образцов для удобрений и технологии вспенивания стекол для биосорбентов в лабораторных условиях, исследования структуры и свойств полученных материалов. Рассматривается применение метода капиллярного электрофореза к исследованию процессов растворения фосфатов в водных растворах.

Глава 3 посвящена разработке составов фосфорсодержащих стеклообразных удобрений и вспененных стекол. Изучение свойств и структуры фосфатных стекол позволило найти способы снизить летучесть и кристаллизационную активность стекломассы в процессе варки, что привело к созданию технологии получения – стеклообразных фосфатных удобрений. Данное исследование создало основу для выбора конкретных составов фосфатных стеклообразных удобрений. Разработаны технологии, включающие методы получения стекол для удобрений и пеностекол для биосорбентов и конструкционные особенности оборудования для выработки товарной продукции. Изучена кинетика растворения силикофосфатных стекол в зависимости от изменения pH среды и формы образцов. Установлен линейный характер зависимости скорости растворения стекол в кислых растворах от состава (GGC-параметр), что позволяет рассчитывать и синтезировать стекла с заданной растворимостью. То-есть автор на практике реализовал триаду состав-структура-свойства применительно к фосфорсодержащим стеклообразным материалам.

В главе 4 рассмотрены модели процесса растворения фосфатных стеклообразных удобрений. Разработана модель растворения гранулы удобрения при ее аппроксимации сферой, в соответствии с которой различные слои гранулы растворяются в различных физико-химических, которые меняются в результате ионного обмена, гидролитического разрушения полианионной сетки стекла, электролитической диссоциации и роста биомассы. Методом КЭ изучена кинетика выхода катионов и анионов в раствор с учетом взаимодиффузии. Показано, что, начиная с растворения 10 % от исходной массы стеклообразного удобрения, наблюдается возрастание скорости разрушения поверхности гранул. Процесс растворения подчиняется реакции первого порядка. Предложено уравнение для расчета скорости растворения и выражение для определения времени полного растворения стеклообразной гранулы.

Глава 5 посвящена рассмотрению промышленной реализации результатов исследования диссертационной работы. Автором разработаны различные технологии, и реализован синтез фосфатных стеклообразных удобрений в промышленных стекловаренных печах, выпущено свыше 1000 т продукции. В ходе проведения работ решены вопросы, связанные с коррозионной устойчивостью стеклоприпаса печей, разработана технология гра-

нуляции стекломассы с получением гранул заданного размера. В лабораторных и в промышленных условиях отработана технология получения вспененного материала на основе стеклообразного фосфатного удобрения. Вспененные стеклообразные удобрения легли в основу производства биосорбентов для удаления загрязнений с поверхности воды и для восстановления почв. Оба препарата прошли успешные испытания. Приведены экспериментальные исследования удобрения, проведенные на нескольких видах растений и в различных регионах РФ. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности разработанного удобрения.

Основные научные результаты, новизна и практическая значимость:

- Проведено химико-технологическое исследование свойств и структуры стекол в системе $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5 - SiO_2$, которое позволило решить задачи по понижению летучести расплава в процессе варки и снижение кристаллизационной активности стекломассы. Применение апатитового сырья и авторской технологии шихты, изучение особенностей синтеза фосфатных стекол в ваннах стекловаренных печей, использование оригинальных конструкций печей привело к созданию технологии крупномасштабного серийного производства стеклообразных фосфатных удобрений. Разработаны методы получения на основе порошковой фракции стеклообразных фосфатных удобрений, фосфатных пеностекол, что обеспечило их использование в качестве биосорбентов для утилизации нефтепродуктов.
- Исследование свойств и структуры фосфатных стекол позволило автору установить, что их растворимость растет по мере увеличения содержания в них фосфора, а введение в фосфатные системы добавок диоксида кремния в количествах, не приводящих к образованию второй фазы, способствует уменьшению скорости растворения. Возможность регулирования скорости растворения фосфатных стекол легла в основу разработки фосфатных удобрений с заданными параметрами растворимости. Предложен параметр GGC (обобщенный состав стекла), который отражает общее число связей металлов (K, Mg, Ca) с одной фосфоро-кислородной группировкой. Установлен линейный характер зависимости скорости растворения стеклообразных удобрений в воде и кислотных растворах от GGC параметра, что можно использовать для прогнозирования времени растворения гранул удобрения при их применении в различных условиях.
- Изучена кинетика растворения фосфатных стеклообразных материалов при различных параметрах, что создало предпосылки для разработки конкретных составов удобрений. Разработана модель послойного процесса растворения гранулы стеклообразного удобрения в почве, включающая ионный обмен щелочных ионов с ионами водсрода, гидrolитическое разрушение полианионной сетки, электролитическую диссоциацию, рост биомассы и растворение питательных веществ на поверхности гранулы.
- Методом капиллярного электрофореза изучена кинетика выхода катионов и анионов в раствор. Установлено эмпирическое кинетическое уравнение для вычисления скорости перехода из стекла в раствор ионов, что позволяет рассчитать дозировку удобрений, необходимых для полноценного питания растений. Предложено выражение для определения времени полного растворения гранул стеклообразного удобрения.

- Показано, что в отличие от поликристаллических удобрений, скорость растворения которых зависит от локального значения радиуса кривизны поверхности зёрен, стеклообразное состояние вещества приводит к одинаковой скорости растворению в любой точке сферической поверхности гранулы удобрения, что обеспечивает низкую скорость высвобождения в почву питательных веществ. Установлена высокая эффективность применения разработанных фосфатных стеклообразных удобрений, обусловленная тем, что данные удобрения не имеют балласта в своем составе и содержат только вещества, необходимые для развития растений. Составы стекол для удобрений могут быть модифицированы под различные культуры и почвы, а кинетика растворения зависит от температуры окружающей среды, что приводит к саморегуляции выхода питательных веществ в почву в период развития растений.
- Результаты работы внедрены на ряде Российских предприятий, что подтверждается актами о внедрении результатов диссертационной работы в производство и совместными патентами. Эффективность разработанного удобрения и положительное влияние на почву и растения подтверждено испытаниями в различных регионах РФ. В рамках проекта МНТЦ с помощью фосфатных стекол, используемых в качестве фосфатных удобрений и биосорбентов, проведены работы по рекультивации земель Германии, подверженных нефтехимическому загрязнению.

Степень достоверности

Степень обоснованности и достоверности научных положений, результатов и выводов, содержащихся в диссертации, обеспечена необходимым объемом экспериментальных лабораторных и промышленных испытаний, подтверждена их воспроизводимостью, согласованностью, применением современных методов анализа, использованием стандартной измерительной аппаратуры и стандартизованных методик, соответствием результатов современному уровню знаний в исследуемой области науки, обсуждением основных положений работы на российских и международных конференциях и их публикацией в соответствующих журналах, применением на производстве.

Основные научные результаты, полученные автором диссертации, отражены в 58 публикациях, в том числе 15 статей в индексируемых научных журналах: рекомендованных Министерством науки и высшего образования РФ – 5, в статьях изданий, индексируемых в международных базах данных (Web of Science – 2, Scopus – 8), в 1 монографии. По теме диссертации получено 8 патентов РФ на изобретения и 1 патент РФ на полезную модель.

Замечания

В целом, положительно оценивая представленную работу, считаю необходимым высказать несколько вопросов и замечаний:

1. В качестве одного из компонентов научной новизны работа автор на с.7 диссертации пишет: «Проведено химико-технологическое исследование свойств и

структуры стекол в системах $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$, $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5 - SiO_2$, которое обеспечило понижение летучести компонентов...». Не исследование, а разработанные составы и технология обеспечили этот результат.

2. На с.139, при анализе плотности вспененных гранул автор пишет: «С увеличением содержания селитры в исходной смеси происходит систематическое увеличение плотности образовавшейся гранулы. Это может быть связано с тем, что с введением селитры снижается доля газообразующих компонентов в смеси для вспенивания». Это утверждение является спорным и никак не доказано. С моей точки зрения причина снижения пористости связано с изменением поверхностного натяжения стекломассы за счёт влияния нитрата, что в свою очередь меняет устойчивость пузырька газа в стекломассе. Также автор здесь допускает неточные выражения, например, на с.140: «Увеличение количества введенной селитры от 2 % до 6 % показано в таблице 3.13 на примере KNO_3 ». Непонятно: зачем увеличивается количество селитры и почему это происходит. На самом деле таблица озаглавлена: «Влияние увеличения количества селитры на растворимость вспененного удобрения AVA».
3. На с.157 (рис. 4.1) автор предлагает модель растворения стеклообразной гранулы AVA. Данный рисунок и модель вызывают ряд вопросов:
 - как следует из пояснений к рисунку в центре находится твёрдая стеклообразная гранула, а все остальные коаксиальные сферы относятся к жидкой фазе (диффузионной зоне раствора вокруг гранулы). Отсюда фраза на с.158 «различные слои стекловидной гранулы растворяются под влиянием различных химических и физико-химических процессов» вызывает недоумение (на рисунке у гранулы нет слоёв). Как следует интерпретировать подписи к различным коаксиальным сферам: они характеризуют пространственное распределение процессов в диффузионной зоне или это просто произвольный порядок перечисления процессов, которые по предположению автора существуют?
4. Схема, изображённая на рисунке 4.1 никак не учитывалась при создании математической модели растворения стеклообразного удобрения (параграф 4.2.4 (с.172-184).

Высказанные замечания, однако, не снижают научной значимости и практической ценности диссертационного исследования и в целом, не влияют на обоснованность защищаемых положений.

Заключение

Работа К.Г. Карапетяна представляет собой законченное научное исследование, выполненное автором самостоятельно и на высоком научном уровне. Диссертация «Технология удобрений и биосорбентов на основе фосфатных стекол», представленная на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01– Технология неорганических веществ, соответствует требованиям пунктов

2.1 – 2.6 «Положения о присуждении ученых степеней» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», утвержденного приказом ректора Горного университета от 26.06.2019 № 839 адм, а ее автор – Карапетян Кирилл Гарегинович заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент

Профессор кафедры общей химической технологии и катализаторов Санкт-Петербургского государственного технологического института (технический университет), доктор химических наук, профессор Удалов Юрий Петрович
Почтовый адрес: г.С.Петербург, 199013, Московский пр.26, СПбГТИ(ТУ)
тел 8-812-494-92-05
e-mail: udalov@lti-gti.ru

Дата: 13.09.2020г.

Подпись

