

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора технических наук, профессора Петропавловского Игоря Александровича 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 научным исследованиям, направленным на создание технологии получения неорганических фосфатных стекловидных удобрений. Комплексное изучение кинетики растворения, физико-химических свойств, и структуры фосфатных стеклообразных материалов позволило автору работы разработать технологию промышленного производства фосфатных стекловидных удобрений и биосорбентов для нефтеочистки на их основе.

Актуальность

Традиционные фосфорсодержащие удобрения помимо несомненной пользы для повышения урожайности сельскохозяйственных культур обладают, тем не менее, определенными недостатками: их высокая и быстрая растворимость полезные для растений наносят определенный вред окружающей среде, особенно водоемам и их обитателям. Производители по запросам потребителей стремятся контролировать скорость растворения удобрений для снижения нагрузок на корневую систему растения и предотвращения попадания излишков удобрений в водоемы. В связи с этим весьма интересным представляется использование стеклообразных фосфатных материалов в качестве удобрений, это связано с тем, что они в определенной области составов химически неустойчивы и могут растворяться под действием почвенных вод, они в зависимости от потребности могут быть легированы микроэлементами. Регулируемая скорость растворения данных удобрений обеспечивает равномерное питание растений и не приводит к загрязнению окружающей среды. Использование фосфатных стеклообразных материалов в качестве удобрений и биосорбентов на их основе способствует решению задач по очищению почвы и воды от нефтепродуктов.

Стеклообразные фосфаты обычно используются при производстве специальных, технических стекол, и синтезируются в небольших объемах. Для получения удобрений на основе стеклообразных фосфатных материалов необходима разработка научных основ и технологии их серийного, крупнотоннажного производства. Эти задачи решаются в работе Карапетяна К.Г., что подтверждает её актуальность и ценность научно-технических разработок, направленных, главным образом, на синтез фосфатных стеклообразных удобрений в ваннах стекловаренных печах непрерывного действия.

Краткое содержание и результаты работы

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

Глава 1 посвящена рассмотрению сведений о производстве традиционных удобрений, особенно подробно рассмотрены фосфатные удобрения и плавленные фосфаты. Проведён анализ работ по строению и свойствам стекла, наибольшее внимание уделено фосфатным и силикофосфатным стеклам.

В главе 2 представлены методики эксперимента и аналитического контроля при синтезе образцов стеклообразных материалов для удобрений, изучении кинетики их растворения, и технологии вспенивания стекол для биосорбентов в лабораторных условиях, исследования структуры и свойств полученных материалов. Предлагается методика применения капиллярного электрофореза к исследованию процесса растворения фосфатных материалов.

Глава 3 посвящена разработке составов фосфатных стеклообразных удобрений и вспененных фосфатов. Изучена кинетика растворения силикофосфатных стекол в зависимости от изменения pH растворяющей среды и формы образца. Установлен линейный характер зависимости скорости растворения стекол в кислых растворах от состава (GGC-параметр), что позволяет рассчитывать и синтезировать стекла с заданной растворимостью.

Изучение свойств и структуры стеклообразных фосфатных материалов создало предпосылки к решению вопросов по снижению летучести и тенденции к кристаллизации массы в процессе синтеза, что привело к созданию устойчивой технологии получения — стеклообразных фосфатных удобрений и пеностекол для биосорбентов.

В главе 4 рассмотрены модели процесса растворения фосфатных стеклообразных удобрений. Предложен вариант модели растворения гранулы удобрения при ее аппроксимации сферой, в соответствии с которой различные слои гранулы растворяются под действием разных физико-химических процессов. Исследована кинетика растворения образцов стеклообразных удобрений различной формы. Методом КЭ изучена кинетика выхода катионов и анионов в раствор. 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 времени перехода компонентов из стекла в раствор и выражение для определения времени полного растворения гранулы удобрения.

В главе 5 рассмотрены материалы по промышленной реализации результатов исследования стеклообразных фосфатных удобрений. Автором разработаны различные технологии, и реализован синтез фосфатных стеклообразных удобрений в промышленных ваннах печей непрерывного действия. В ходе проведения работ увеличена устойчивость огнеупоров, разработана технология грануляции с получением гранул удобрений заданного размера, что исключает необходимость последующего измельчения.

Приведены исследования удобрения, проведенные на ряде растений и в различных регионах. Получены результаты, свидетельствующие об эффективности разработанного удобрения. Отработана технология получения вспененного материала на основе стеклообразных фосфатных удобрений. Вспененные удобрения стали основой для производства

биосорбентов для ликвидации нефтяных загрязнений на воде и грунте. Оба препарата прошли успешные испытания.

Основные научные результаты, новизна и практическая значимость:

- На основе исследований свойств и структуры в неорганических стеклах в системах $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$ и $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5 - SiO_2$, что позволило найти условия понижения летучести в процессе варки и снижение кристаллизационной активности стекломассы. Применение апатитового сырья, отработка технологии получения шихты, изучение особенностей синтеза фосфатных стеклообразных материалов в ваннах печей непрерывного действия привело к созданию технологии серийного производства стеклообразных фосфатных удобрений. Разработаны методики получения на основе порошковой фракции стеклообразных фосфатных удобрений, фосфатных пеностекол, что позволило использовать их в качестве биосорбентов нефтепродуктов.
- Исследование свойств и структуры фосфатных стекол позволило установить, что их растворимость растет по мере увеличения содержания в них фосфора, а введение в фосфатные системы добавок диоксида кремния в небольших количествах, способствует уменьшению скорости растворения, что позволило получать фосфатные удобрения с заданными параметрами растворимости. Предложен параметр GGC (обобщенный состав стекла), который отражает общее число связей ионов металлов с атомом фосфора через атомы кислорода. Установлен линейный характер зависимости скорости растворения стеклообразных удобрений в различных растворах от GGC параметра, что можно использовать для прогнозирования времени растворения гранул удобрения в почве.
- Изучена кинетика растворения фосфатных стеклообразных материалов при различных условиях. Предложена модель послойного процесса растворения сферической гранулы стеклообразного удобрения в почве, включающая ионный обмен щелочных ионов с ионами водорода, гидролитическое разрушение полианионной сетки, электролитическую диссоциацию, рост биомассы и растворение питательных веществ на поверхности гранулы.
- Методом капиллярного электрофореза изучена кинетика выхода ионов в раствор из стеклообразной матрицы удобрения, предложено соответствующее кинетическое уравнение, необходимое для расчета дозировки удобрения. Предложено также выражение для определения времени полного растворения гранул стеклообразного удобрения.
- Показано, что в отличие от поликристаллических удобрений, растворяющихся с высокой скоростью по границам зерен, гранулы стеклообразного удобрения равномерно растворяются, обеспечивая постепенный выход в почву питательных веществ. Установлена высокая эффективность применения фосфатных стеклообразных удобрений, обусловленная тем, что данные удобрения не имеют балласта в своем составе и содержат только вещества, необходимые для развития растений. Стеклообразные удобрения могут быть легко модифицированы для различных культур и почв, а кинетика их растворения сильно зависит от температуры, что приводит к саморегуляции выхода питательных веществ в почву в период роста растений.
- Результаты работы внедрены на ряде Российских предприятий, что подтверждается актами о внедрении результатов диссертационной работы в производство. Эффектив-

ность стеклообразного фосфатного удобрения подтверждена испытаниями в различных регионах на различных культурах. В проекте МНТЦ с помощью фосфатных стекол, используемых в качестве удобрений и биосорбентов, проведены работы по рекультивации земель стран ЕС, подверженных загрязнению нефтепродуктами.

Степень достоверности

Степень обоснованности и достоверности научных положений, результатов и выводов, содержащихся в диссертации, обеспечена соответствующим объемом экспериментальных, лабораторных и промышленных испытаний, подтверждена их воспроизводимостью, применением современных методов анализа, использованием стандартной измерительной аппаратуры и стандартизованных методик, соответствием результатов современному уровню науки в исследуемой области, 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 замечаний и вопросов:

1. В общем обстоятельный обзор литературы содержит, тем не менее, излишние, не относящиеся к тематике работы сведения: классификацию удобрений (с.18, рис. 1.1), описание технологий общеизвестных удобрений (с. 20-25). Полезны лишь сведения по термофосфатам и плавленным фосфатам.
2. Не понятно, зачем в работе изучалась кинетика растворения частиц различной формы, ведь продукты выпускаются в виде квазисферических гранул.
3. Предложенная модель растворения сферической гранулы носит гипотетический характер, ни для одного из этапов не указано практических доказательств.
4. Для приведенных уравнений кинетики и динамики растворения не указывается в чём новаторство автора по сравнению с известными положениями.
5. Слишком перегруженными выглядят для научной работы приложения по технологическим регламентам и результатам сельхозиспытаний продуктов и их номенклатуре.
6. Поясните разницу в определении «стеклообразное» и «плавленное» удобрение, почему вы настаиваете на первом определении вашего продукта?
7. Какие границы эффективности разработанных вами биосорбентов, где их наиболее целесообразно использовать. Можно ли данные биосорбенты использовать при разливах в условиях «вечной мерзлоты»?

8. Были ли проанализированы вами другие технологии синтеза предлагаемых вами удобрений, например, методы синтеза в печах с «прямым» нагревом по аналогии с технологией получения ПФМУ?
9. В работе и реферате, к сожалению, имеются орфографические, синтаксические и стилистические недочёты.

Отмеченные недостатки не снижают научную и практическую ценность работы и в целом, не влияют на обоснованность защищаемых положений.

Заключение

Работа К.Г. Карапетяна представляет собой законченное научно-техническое исследование, выполненное автором самостоятельно, 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 Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева Петропавловский Игорь Александрович,

Доктор технических наук, профессор.

Тел.: 8 906 0617253

e-mail: ipetropavlovsky@gmail.com

Дата: 30.08.2020 г.

Подпись:

Подпись *И. А. Петропавловский*

УДОСТОВЕРЯЮ

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

РХТУ им. Д. И. Менделеева



(И.К. Каминский)

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Миусская пл., 9, Москва, 125047

8 (499) 978-86-60; pochta@muctr.ru