

ОТЗЫВ

официального оппонента, доктора технических наук, профессора Яценко Елены Альфредовны 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 научно обоснованному исследованию по созданию технологических основ получения неорганических фосфатных удобрений и биосорбентов на основе фосфатных стекол. Автором применен комплексный подход к изучению физико-химических свойств, кинетики растворения и структуры стеклообразных фосфатных материалов с целью разработки технологии промышленного производства стеклообразных фосфатных удобрений пролонгированного действия и биосорбентов для нефтеочистки.

Актуальность

Целесообразность использования стеклообразных фосфатных материалов в качестве неорганических удобрений обусловлена тем, что они в определенной области составов химически неустойчивы и характеризуются растворимостью под действием грунтовых вод, также фосфатные стекла для удобрений могут быть модифицированы любыми микроэлементами, в соответствии с задачами сельскохозяйственных производителей. Их регулируемая скорость растворения обеспечивает полноценное питание растений, без ударных нагрузок на корневую систему и без загрязнения окружающих поля территорий, что характерно при использовании традиционных поликристаллических удобрений. Использование фосфатных стеклообразных материалов в качестве удобрений и биосорбентов способствует более рациональному природопользованию, решению задач по очистке почвы и воды от нефтепродуктов.

Фосфатные стеклообразные материалы до настоящего времени использовались в качестве специальных стекол, и синтезировались в небольших объемах, с высокой себестоимостью. Для использования фосфатных стекол в качестве неорганических удобрений необходима была разработка и внедрение технологии их крупнотоннажного производства, что подтверждает актуальность научно-технических исследований Карапетяна К.Г. направленных на получение фосфатных стеклообразных удобрений в ваннах стекловаренных печах непрерывного действия.

Краткое содержание и результаты работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, 11 приложений. Во введении обоснована актуальность темы диссертаци-

256-9
10.09.20

онной работы, сформулированы цели и задачи, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость исследования.

Глава 1 (обзор литературы) посвящена рассмотрению сведений о промышленных поликристаллических удобрениях и технологиях их производства. Подробно рассмотрены фосфатные удобрения. Обсуждаются основные работы по строению стекла. Особое внимание уделено строению и свойствам фосфатных стекол.

Глава 2 посвящена обзору методик эксперимента по изучению кинетики растворимости фосфатных стекол, методики 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 процесса растворения фосфатов.

Глава 3 посвящена разработке составов фосфорсодержащих стеклообразных удобрений и вспененных стекол. Изучение свойств и структуры фосфатных стекол привело к возможности снизить летучесть компонентов и кристаллизационную активность стекломассы в процессе варки, что привело к созданию технологии получения – стеклообразных фосфатных удобрений. Данное исследование легло в основу разработки конкретных составов фосфатных стеклообразных удобрений. Разработаны технологии, включающие рецептуру получения стекол для удобрений и пеностекол для биосорбентов и конструкционные особенности теплотехнических агрегатов для выработки продукции в промышленных условиях.

Изучена кинетика растворения фосфатных и силикофосфатных стекол в зависимости от изменения рН 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.

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 под действием разных физико-химических процессов, включающих ионный обмен, гидролитическое разрушение полианионной сетки, электролитическую диссоциацию и рост биомассы. Исследована кинетика растворения образцов стеклообразных удобрений различной формы. 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 переходящих из стекла в раствор количества ионов через 1 см^2 поверхности гранулы и выражение для определения времени полного растворения стеклообразной гранулы удобрения.

Глава 5 посвящена рассмотрению материалов по промышленной реализации результатов исследования и испытаний стеклообразных фосфатных удобрений. Автором разработаны различные технологии, и реализован синтез фосфатных

стеклообразных удобрений в промышленных стекловаренных печах, выпущено свыше 1000 т продукции. В ходе проведения работ были преодолены трудности, связанные с быстрым разрушением огнеупоров, разработана технология грануляции стекломассы с получением гранул заданного размера, что исключает необходимость последующего дробления.

Приведены экспериментальные исследования удобрения, проведенные на ряде растений и в различных регионах. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности разработанного удобрения. 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.

Основные научные результаты, новизна и практическая значимость:

- Проведено химико-технологическое исследование свойств и структуры стекол в системах $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5$ и $K_2O - (Mg, Ca)O - P_2O_5 - SiO_2$, которое позволило решить задачи по понижению летучести расплава в процессе варки и снижение кристаллизационной активности стекломассы. Применение апатитового сырья для использования в качестве шихтных материалов и отработка технологий получения 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 нефтепродуктов.
- Исследование свойств и структуры фосфатных стекол позволило установить автору, 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 одним атомом фосфора через немостиговые атомы кислорода. 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 в почве.
- Изучена кинетика растворения фосфатных стеклообразных материалов при различных условиях, 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 водорода, гидролитическое 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 переходящего из стекла в раствор количества ионов через 1 см^2 поверхности сферической гранулы за определенное время, что является важным параметром расчета дозировки удобрений необходимых для полноценного питания растений. Предложено выражение для определения времени полного растворения гранул стеклообразного удобрения.
- Показано, что в отличие от поликристаллических удобрений, растворяющихся с высокой скоростью по границам зерен, стеклообразное состояние вещества приводит к равномерному растворению гранул удобрения, обеспечивая их низкую скорость растворения с постепенным высвобождением 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 роста растений. Составы стекол для удобрений могут быть модифицированы для различных культур и почв, а кинетика растворения зависит от температуры, 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.

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 катионов и анионов в раствор. Установлено эмпирическое кинетическое уравнение для вычисления переходящего из стекла в раствор количества ионов через 1 см^2 поверхности сферической гранулы за определенное время, что является важным параметром расчета дозировки удобрений необходимых для полноценного питания растений. Предложено выражение для определения времени полного растворения гранул стеклообразного удобрения.
- Показано, что в отличие от поликристаллических удобрений, растворяющихся с высокой скоростью по границам зерен, стеклообразное состояние вещества приводит к равномерному растворению гранул удобрения, обеспечивая их низкую скорость растворения с постепенным высвобождением 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 роста растений. Составы стекол для удобрений могут быть модифицированы для различных культур и почв, а кинетика растворения зависит от температуры, 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 обоснованности и 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 замечаний:

1. В выводах к главе 3 не приведены данные о влиянии температурно-технологических параметров на изменение плотности вспененных микроудобрений, что несомненно имело бы важное технологическое значение.
2. В главе 3 имеются рисунки 3.55 (рис. 10 автореферата) и 3.56, на которых межплоскостные расстояния необходимо было привести в нм, а не в устаревших единицах - ангстремах, как это сделано. Также на данных рентгенограммах соединению $Mg_2P_2O_7$ соответствует единственный пик, соединению P_2O_5 - только 2 характеристических пика, что явно недостаточно для устойчивой идентификации данных соединений.
3. Выводы к разделу 4 главы, носящей название «Теоретический анализ влияния состава на кинетику растворения стекла» носят весьма не конкретный характер. Так в автореферате отмечено, что «установлена взаимосвязь состава (концентрации P_2O_5 и SiO_2) и скорости растворения гранул, однако в автореферате отсутствуют данные исследований, подтверждающие данный вывод
4. В выводах к 4 главе нет четкого описания в каких пределах возможно регулировать скорость растворения предлагаемых стеклообразных удобрений за счет изменения состава
5. В главе 5 имеется весьма краткое описание применения вспененных фосфатных стекол в биотехнологии, но не ясно, возможно ли использование разработанных биосорбентов для сорбции вредных веществ на почвах, загрязненных тяжелыми металлами, пестицидами и другими химикатами.
6. В диссертации и автореферате отсутствуют данные о сравнении эффективности применения стеклообразных фосфатных удобрений для отдельных видов почв и почвенно-климатических условий, а также о том, как ведут себя данные удобрения на почвах с высокой и низкой влажностью.

Однако, высказанные замечания не снижают научной значимости диссертационного исследования.

Заключение

Диссертация К.Г. Карапетяна представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную автором 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,

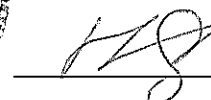
Заведующая кафедрой "Общая химия и технология силикатов" ФГБОУ ВО «ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова», доктор технических наук (научная специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов), профессор



Яценко
Елена Альфредовна

Подпись Яценко Елены Альфредовны заверяю:

Ученый секретарь Совета вуза



Холодкова
Нина Николаевна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

Адрес университета: 346428, Россия, Ростовская область, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132.

Тел.: 8 (86352) 55-1-35

E-mail: e_yatsenko@mail.ru

01.09.2020 г.