

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.

В главе 1 приведены основные сведения о промышленных поликристаллических удобрениях, и технологии их производстве. Рассмотрены различные виды фосфатных удобрений. Указаны основные работы по строению стекла. Особое внимание уделено строению и свойствам фосфатных стекол.

В главе 2 рассмотрены методики эксперимента по изучению кинетики растворимости фосфатных стекол, методики синтеза образцов для удобрений и биосорбентов в лабораторных условиях, исследования структуры и свойств полученных материалов. Впервые применен метод капиллярного электрофореза к исследованию процесса растворения фосфатов, состоящий в разделении пробы исследуемого вещества в кварцевом капилляре за счет различной электрофоретической подвижности ионов в растворе с продольным электрическим полем.

В главе 3 рассмотрены результаты разработки составов фосфорсодержащих стеклообразных удобрений и вспененных стекол. Изучение свойств и структуры стекол обеспечило понижение летучести компонентов в процессе варки и кристаллизационной активности стекломассы, что привело к созданию технологии получения новых материалов – стеклообразных фосфатных удобрений и биосорбентов. Данное исследование легло в основу разработки составов фосфатных стеклообразных удобрений. Разработаны комплексные технологии, включающие рецептурно-технологические параметры получения стекол и пеностекол и конструкционные особенности теплотехнических агрегатов для выработки продукции в промышленных условиях.

Изучена кинетика растворения фосфатных и силикофосфатных стекол в зависимости от изменения pH среды и формы образца. Установлен линейный характер зависимости pH насыщения и скорости растворения стекол в слабокислых растворах от состава (GGC-параметр), что важно для синтеза стекол с заданной растворимостью.

В главе 4 рассмотрены модели процесса растворения стеклообразных фосфатных удобрений. Разработана модель растворения стеклообразной гранулы фосфатного 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 в диффузионной зоне, рост биомассы. Исследована кинетика растворения образцов стеклообразных удобрений различной формы в изолированной и открытой системах. 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, что переводит реакцию из «диффузионной области в кинетическую», процесс растворения подчиняется реакции первого порядка. Предложено уравнение для расчета переходящих из стекла в раствор количества ионов через 1 см^2

поверхности сферической гранулы и выражение для определения времени полного растворения гранулы стеклообразного удобрения.

В главе 5 рассмотрены материалы по промышленной реализации результатов исследования и натурные испытания стеклообразных фосфатных удобрений. Разработаны различные технологии и реализован синтез фосфатных стеклообразных удобрений в промышленных ваннах стекловаренных печах, выпущено порядка 1000 т продукции. В ходе проведения работ были преодолены сложности, связанные с быстрым разрушением стеклоприпаса, а также достигнута возможность грануляции стекломассы с получением гранул размером 3 – 5 мм, что исключает необходимость последующего дробления. Удобрение на основе фосфатного стекла включено в «Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов, разрешенных к применению на территории Российской Федерации». Экспериментальные исследования удобрения были проведены на ряде растений в условиях различных регионов РФ и стран ЕС. Полученные результаты свидетельствуют о большой эффективности разработанного удобрения и его положительном влиянии на микрофлору почв. В лабораторных и в промышленных условиях отработана технология получения вспененного стеклообразного удобрения. Вспененные стеклообразные удобрения легли в основу производства био-сорбентов АВАЛОН (для удаления загрязнений с поверхности воды и из грунтовых вод) и БИАВА (для восстановления почвенных агробиоценозов на техногенно разрушенных землях). Оба препарата прошли успешные испытания.

Научная новизна исследований К.Г. Карапетяна выражается в следующем:

- 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 обеспечило понижение летучести в процессе варки и снижение кристаллизационной активности стекломассы. Применение сырья горно-обогажительного цикла апатитового производства для получения шихты, изучение особенностей синтеза фосфатных стекол в ваннах стекловаренных печах, использование оригинальных конструкций печей и специальных огнеупоров привело к созданию технологии серийного производства стеклообразных фосфатных удобрений.
- Исследование свойств и структуры фосфатных стекол показало, что их растворимость растёт по мере увеличения содержания в них фосфора, а введение в фосфатные системы добавок диоксида кремния, 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 немостиковые атомы кислорода. Установлен линейный характер зависимости pH насыщения и скорости растворения в воде и кислотных растворах от GGC параметра, что перспективно при синтезе стекол с заданными, функциональными свойствами.
- Изучена кинетика растворения фосфатных стеклообразных материалов в различных условиях, что создало предпосылки для разработки конкретных составов стеклообразных удобрений. Разработана модель процесса послойного растворения

гранулы стеклообразного удобрения в почве, включающем ионный обмен щелочных ионов с ионами водорода, гидролитическое разрушение полианионной сетки, электролитическую диссоциацию, рост биомассы и растворение питательных веществ.

- Методом капиллярного электрофореза (КЭ) изучена кинетика выхода катионов и анионов в раствор с учетом взаимодиффузии. Установлено эмпирическое кинетическое уравнение для вычисления переходящего из стекла в раствор количества ионов через 1 см^2 поверхности сферической гранулы за заданное время, что является важным параметром расчета дозировки необходимых питательных веществ для растений. Предложено выражение для определения времени полного растворения образцов стеклообразного удобрения.
- Показано, что в отличие от поликристаллических удобрений, растворяющихся с высокой скоростью по границам зерен, стеклообразное состояние 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, содержат только вещества необходимые для роста растений. Их составы 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.

Практическая значимость исследования:

- Получены результаты, на основании которых созданы технологии промышленного производства фосфатных стекол в ваннных печах и методы получения, на основе их порошковой фракции, фосфатных пеностекол, что обеспечило их использование в качестве экологически безопасных фосфатных удобрений пролонгированного действия и биосорбентов нефтепродуктов.
- Результаты работы внедрены на ООО «Светлана - Маловишерский стекольный завод», ОАО «Фосфорит» «Промышленная группа «Фосфорит», на Волховском химическом заводе, на ООО «Гранглас» (г. Рыбинск), что подтверждается актами о внедрении результатов диссертационной работы в производство и совместными патентами.
- Стеклообразные фосфатные удобрения и биосорбенты на их основе прошли успешные испытания. Эффективность разработанного удобрения и положительное влияние на микрофлору почв подтверждено испытаниями в различных регионах РФ. В рамках проекта МНТЦ с помощью фосфатных стеклообразных удобрений и биосорбентов, созданных на основе вспененных фосфатных стекол проведены работы по рекультивации земель Германии, подверженных техногенному разрушению.
- К настоящему времени выпущено и реализовано на Российском рынке более 1000 тонн стеклообразных фосфатных удобрений и около 10 тонн вспененных биосорбентов.
- Интерес к технологии получения стеклообразных фосфатных удобрений с целью расширения их производства, снижения себестоимости, максимального использования собственного сырья, поиска новых областей применения данной продукции проявляют ведущие производители удобрений в РФ (ПАО ФосАгро, МХК «ЕвроХим») и ряд предприятий стран ЕС.

Степень достоверности

Степень обоснованности, достоверности научных 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 25 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), и 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, считаем необходимым высказать несколько вопросов и замечаний:

1. Использован ли в разработанном грануляторе для промышленного использования, конструкция которого является «ноу-хау» авторов, принцип капельного истечения стекла, как в лабораторном устройстве, изображенном на рис. 2.2 диссертационной работы?
2. В работе детально рассмотрены результаты трех варочных кампаний, отличающихся технологией получения шихты, синтеза, выработки и конструкцией теплотехнических агрегатов. Какую из варочных кампаний взял бы в основу автор, если бы строил «с нуля» свой собственный завод?
3. Автор в диссертации указывает на создание нефтяных биосорбентов. Проводились ли испытания полученных в промышленных условиях вспененных стекол на возможность использования в качестве нефтесорбентов?
4. Автором показано, что разработанные биосорбенты являются эффективными при очистке поверхности водоемов, загрязненных нефтью и нефтепродуктами. Могут ли эти биосорбенты быть столь же эффективными при ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов?
5. Период вегетации культурных растений проходит в различные температурно-временные периоды, учитывая климатические зоны РФ, а процесс растворения будет происходить в неизотермических условиях, что не было исследовано. В связи с этим не вполне корректно утверждение о саморегуляции выхода питательных веществ в почву.
6. При объяснении кинетики растворения автор отмечал, что в воде силикатная матрица практически нерастворима, однако в почве практически всегда присутствуют соединения кальция. В результате реакции будут образовываться гели гидросиликатов кальция, существенно влияющие на рН, а следовательно и на кинетику растворения. К сожалению этот аспект не нашел отражения в работе.
7. По мнению автора при растворении 10 % исходной массы стекла, процесс растворения переходит из диффузионной области в кинетическую. Однако, как известно, диффузия

затухает постепенно, а процесс сначала переходит в смешанную область и только потом – в кинетическую.

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

Заключение

Работа К.Г. Карапетяна представляет собой завершённое научное 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.

Проект отзыва подготовлен доктором технических наук, профессором Бессмертным Василием Степановичем.

Отзыв на диссертацию и автореферат диссертации Карапетяна Кирилла Гарегиновича обсужден и утвержден на заседании кафедры технологии стекла и керамики БГТУ им В.Г.Шухова, протокол № 1 от 03 сентября 2020 г.

И.О. зав. кафедрой технологии
стекла и керамики
кандидат технических наук, доцент

Дороганов
Владимир Анатольевич

Секретарь заседания

Ткаченко
Ольга Ивановна

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования, Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова,

БГТУ им В.Г.Шухова,

Россия, 308012, г.Белгород, ул. Костюкова 46

(4722) 54-20-87,

rector@intbel.ru



Удостоверяю
начальник общего отдела
Александров В. А., Ткаченко О. И.