

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Фазуллина Рината Хабибулловича «Утилизация отработанных кислотных смесей с получением минеральных удобрений», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ

Актуальность работы

Многие процессы химической промышленности связаны получением большого количества кислотных отходов, и отсутствие решений этой проблемы может привести к серьезным экологическим проблемам: закислению почвы, грунтовых вод, загрязнению воздуха парами кислот, оксидами серы и азота. В ходе производства нитратов целлюлозы также образуются отработанные кислотные смеси, содержащие серную и азотную кислоты. С учетом всех недостатков в существующей и в перспективных технологиях их регенерации, совершенно очевидным является необходимость поиска новых способов переработки. Так как азото- и серосодержащие компоненты являются ключевыми в составе минеральных удобрений и наблюдается быстрый рост рынка последних, то наиболее обоснованы и понятны разработки, направленные на их производство путем нейтрализации кислотных отходов. Результатом подобных исследований должно стать повышение энергетической, экологической и экономической эффективности основного производства, в данном случае – нитратов целлюлозы.

Целью диссертационной работы является научное обоснование и разработка технологии гранулированных азотных и азотно-калийных удобрений из отработанных кислотных смесей производства нитратов целлюлозы.

Методология и методы исследования

В данной работе соискатель предложил новый способ получения минеральных удобрений из отработанных кислотных смесей производства

нитратов целлюлозы. При этом важным преимуществом работы является проведение вегетационных опытов, показавших значительное увеличение урожайности при использовании разрабатываемых азотных и азотно-калийных удобрений.

Решение поставленных задач осуществлялось с использованием высокоинформативных методов анализа: дериватографии, рентгенофазового, комплексного дифференциального термического и атомно-абсорбционного анализа. Для обработки большого массива экспериментальных данных и расчета материального баланса была использована программа ЭВМ. Все это позволило Фазуллину Ринату Хабибулловичу получить высокоинформативные и качественные данные по экспериментам.

Новизна полученных результатов

В диссертационной работе соискателем достаточно глубоко проанализированы:

– способы регенерации и переработки отработанных кислотных смесей производства нитратов целлюлозы, учтены все их положительные особенности и недостатки;

– развитие технологий получения, рынок и агрохимическая эффективность минеральных, органоминеральных и биоорганоминеральных удобрений.

Им показано, что:

– традиционная технология регенерации отработанных кислотных смесей является энергетически и экономически неэффективной из-за сложности изготовления аппаратуры и ее быстрого износа при контакте с агрессивными средами в условиях высоких температур, из-за введения большого количества серной кислоты при денитрации и необходимости ее концентрирования, а также приводит к выбросу нитрозных газов, серной кислоты и диоксида серы в воздух, получаемые производственные азотная и серная кислоты загрязнены солями металлов;

– у имеющихся перспективных разработок по технологиям утилизации кислотосодержащих отходов основными недостатками являются высокая доля токсичных или снижающих питательную ценность примесей, избавление от которых невыгодно, либо возможности их удаления слабо изучены;

– разработок по калийным бесхлорным удобрениям недостаточно, а минусом существующих методов переработки отходов производства калийных хлорсодержащих удобрений в бесхлорные является загрязнение атмосферы хлором и его соединениями;

– данные об агрохимической эффективности пролонгированных азотных удобрений на развитие сельскохозяйственных культур практически отсутствуют.

По мнению диссертанта, наиболее перспективным решением проблемы переработки отработанных кислотных смесей является:

– их нейтрализация растворами аммиака и гидроксида калия с получением широко востребованных на рынке минеральных удобрений, что позволит увеличить энергетическую и экономическую эффективность производства нитратов целлюлозы, а также значительно уменьшить выбросы токсичных газов в атмосферу за счет отказа от процессов регенерации кислот;

– использование при производстве пролонгированных комплексных азотных и азотно-калийных удобрений карбамидоформальдегидного концентрата.

Научная новизна:

– повышение массовой доли соли сложного состава $K(NH_4)_3(NO_3)_2SO_4$ (с 33 до 58 %) достигается при увеличении температуры выпаривания (с 20 до 90 °С) раствора азотно-калийного удобрения, полученного из отработанной кислотной смеси ($HNO_3:H_2SO_4 = 1:0,77$), за счет уменьшения массовой доли $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ (с 24 до 13 %), нитрата калия (с 20 до 10 %) и других компонентов (с 23 до 19 %);

– исследования показали, что при увеличении температуры выпаривания раствора, полученного при нейтрализации отработанной кислотной смеси ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:1,8$) аммиаком, с 20 до 90°C в удобрении наблюдается увеличение содержания двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ с 18 до 36 % и соответствующее уменьшение двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ с 34 до 17 % при неизменном содержании сульфата аммония;

– экспериментально доказано, что при увеличении температуры выпаривания раствора, полученного при нейтрализации отработанной кислотной смеси ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:0,77$) аммиаком с расчетом на получение 100 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$, с 20 до 90°C в удобрении содержания двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ остается неизменным (30–31 %), а содержание $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ возрастает (с 47 до 56 %) при уменьшении содержания сульфата аммония (с 15 до 11 %) и NH_4NO_3 (с 8 до 2 %).

— предложен способ пролонгирования полученных азотных и азотно-калийных удобрений при смешении с карбамидоформальдегидным концентратом при температуре 45–55 °C и продолжительности 20–30 мин.

Новизна и изобретательский уровень работы Фазуллина Р.Х. подтверждены его патентом на изобретение №2747779, опубликованного в 2021 году.

Соискателем убедительно показано, что отказ от регенерации кислот из отработанной кислотной смеси за счет принятия технологии ее переработки путем нейтрализации аммиаком и гидроксидом калия с получением ценных удобрений позволяет улучшить показатели по энергетической и экономической эффективности производства нитратов целлюлозы, решить проблему загрязнения окружающей среды токсичными нитрозными газами, серной кислотой и диоксидом серы.

Степень достоверности и обоснованности научных положений и полученных результатов подтверждены многочисленными публикациями автора, обеспечиваются значительным объемом обработанного материала

лабораторных исследований с привлечением современного оборудования, стандартных методик качественного и количественного анализа с обработкой полученных данных методами математической статистики.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций

Научная и практическая значимость работы заключается в следующем:

– предложен метод переработки отработанных кислотных смесей производства нитратов целлюлозы, определены оптимальные условия получения и составы азотно-калийных удобрений;

– теоретически обоснованы наиболее оптимальные концентрации отработанных кислотных смесей с целью увеличения энергоэффективности производства и получения удобрений необходимого состава,

– при этом полученные образцы удобрений, особенно, улучшенные за счет введения сапропеля, пролонгированные карбамидоформальдегидным концентратом и модифицированные связующими, по физическим параметрам превосходят промышленные удобрения и опробованы в вегетационных опытах на испытательных полях;

– разработаны технологические схемы производства предлагаемых азотных и азотно-калийных (в том числе и жидких) удобрений с учетом материального баланса;

– опытная партия пролонгированного азотного удобрения произведена в полупромышленных условиях на оборудовании НИПИ «ТЕХНОПОЛИС»;

– результаты диссертационного исследования используются в учебном процессе для студентов университета, обучающихся по специальностям «Химическая технология энергонасыщенных материалов и изделий» и «Технологические машины и оборудование».

Подтверждение соответствия содержания публикаций и автореферата основным положениям диссертации

Оформление и содержание автореферата в полной мере соответствует кандидатской диссертации. Основные положения диссертационной работы освещены в 15 научных трудах, из них 2 статьи в журналах из перечня ВАК, 2 статьи, индексируемые базой Scopus и 1 свидетельство о государственной регистрации изобретения. Автореферат отражает основное содержание диссертационной работы.

Замечания и вопросы по представленной к защите кандидатской диссертации:

1. В термохимических уравнениях (3.2)–(3.9) не указано агрегатное состояние участвующих в реакции веществ;

2. На стр. 70 как компонент сапропеля указан оксид кальция. Полагаю, необходимо было указать его форму, в которой он присутствует, т.е. карбонат кальция;

3. Требуется пояснение по поводу испытанных в качестве катализаторов нитрата и хлорида аммония (стр. 78): является ли испытание данных катализаторов положительным или оно не принесло желаемых результатов?

4. На стр. 81 утверждается, что «с точки зрения утилизации отработанных кислотных смесей оптимальное количество карбамидоформальдегидной смеси не должно превышать 30 %». Как это объясняется?

Несмотря на отмеченное, полагаю, что выполненная диссертационная работа является целостным завершённым исследованием, а ее автор показал себя эрудированным ученым-исследователем.

Диссертационная работа отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого постановлением

Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842 и последующих нормативных документов ВАК РФ, а Фазуллин Ринат Хабибуллович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:

кандидат технических наук (05.17.01 –

Технология неорганических веществ),

доцент кафедры общей химии федерального

государственного автономного

образовательного учреждения высшего

образования «Уральский федеральный

университет имени первого Президента

России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург)

Габдуллин Альфред

Нафитович

Альфред Нафитович
11.11.2021г.

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Тел. 8-(343)-345-75-68

E-mail: gan1105@mail.ru

Подпись заверяю :

УЧЕНЫМ СЕКРЕТАРЬ
УРФУ
МОРОЗОВА В.А.

В.А. Морозова



Вход. № 05-4300.
«26» 11 2021 г.
подпись *В.А. Морозова*