

В диссертационный совет 24.2.312.04
на базе федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

ОТЗЫВ

официального оппонента, д.х.н., профессора Успенской Ирины Александровны
на диссертационную работу Винокуровой Ольги Владимировны
«Исследование кинетики процесса разложения высококремнистого фосфатного сырья»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ

Актуальность темы диссертационного исследования

Развитие и укрепление сельского хозяйства является залогом обеспечения продовольственной независимости любого государства, а это возможно лишь за счет повышения плодородия почв. Внесение питательных компонентов (азота, фосфора, калия) под сельскохозяйственные посевы в виде минеральных удобрений способствует улучшению качества и количества урожая. Но не все почвы одинаково богаты питательными компонентами, и восполнить их дефицит не всегда представляется возможным. Доступность минеральных удобрений для аграриев определяется их стоимостью. Основным источником для производства фосфорсодержащих минеральных удобрений в Российской Федерации выступает кольский апатитовый концентрат. Огромные логистические затраты определяют высокую стоимость конечной продукции на его основе. Насыщение рынка более доступными фосфорсодержащими минеральными удобрениями требует поиска альтернативных видов фосфатного сырья и адаптацию его к существующим технологиям переработки.

Актуальность работы определяется как выбором объектов исследования, так и необходимостью развития научных основ разработки новых и оптимизации существующих технологических схем переработки минерального сырья с возможностью комплексного использования техногенных отходов.

Диссертация Винокуровой Ольги Владимировны посвящена исследованию кинетики процесса разложения высококремнистого фосфатного сырья Брянской области. Основное внимание в работе уделено изучению поведения твердой фазы в процессе кислотной переработки. Фосфорит Полпинского месторождения рассматривается в качестве альтернативного вида фосфатного сырья регионального значения. По результатам проведенного исследования предложена модернизированная технологическая схема получения NPK-удобрений и попутного продукта для смежных областей промышленности из полпинского фосфорита на базе стандартной схемы

получения азофоски из хибинского апатита. Таким образом, показана возможность реализации комплексной технологии переработки аналогичного высококремнистого фосфатного сырья на стандартных промышленных схемах, дооснащенных узлом выделения и очистки попутного продукта. Подобный подход, в первую очередь, будет способствовать насыщению внутреннего рынка Российской Федерации доступными по цене фосфорсодержащими минеральными удобрениями.

Научная новизна работы

Если обобщить результаты работы, проделанной диссертантом, то следует, в первую очередь, подчеркнуть большой объем разноплановых экспериментальных исследований, в ходе которых:

- 1) получены новые данные о составе, структуре и текстуре фосфорита желвакового типа Полпинского месторождения и его нерастворимого остатка, объясняющие проблемы первичного обогащения сырья и непропорциональный характер изменения параметров твердой фазы в процессе взаимодействия фосфорита с азотной кислотой;
- 2) выявлено наличие устойчивой к механическому воздействию матричной структуры α -кварца, в пористом пространстве которой находятся фосфатное вещество и примеси, что нивелирует влияние дисперсности фосфорита на процесс экстракции.

На основе анализа и обобщения результатов проведенных исследований:

- 1) подобрано математическое описание процесса кислотного разложения с использованием значения скорректированной площади поверхности контакта фаз, отвечающее исследуемому типу фосфатного сырья с кремнистой матрицей;
- 2) предложен механизм взаимодействия высококремнистого фосфорита с азотной кислотой, соответствующий модели с фронтальным перемещением зоны реакции, который может быть спроецирован на сырье аналогичного типа;
- 3) установлено, что нерастворимый остаток представляет собой α -кварц с примесью оксида железа (III) в виде индивидуальных частиц, обладающих магнитными свойствами;
- 4) предложена модернизированная технологическая схема получения NPK-удобрений и попутного продукта для смежных областей промышленности из полпинского фосфорита на базе стандартной схемы получения азофоски из хибинского апатита с учетом особенностей высококремнистого фосфатного сырья желвакового типа.

Теоретическая и практическая значимость работы

В диссертационной работе Винокуровой О. В. органично сочетается фундаментально-научная составляющая и явно выраженная прикладная направленность исследования.

Теоретическая значимость диссертации состоит в получении массива новых данных, на основании которых предложен механизм и адекватная математическая модель

процесса азотнокислотного разложения высококремнистого фосфатного сырья осадочного происхождения.

Практическая значимость диссертации состоит в установлении технологических параметров кислотного вскрытия высококремнистого фосфатного сырья при комнатной температуре. При условии подобию характеристик твердой фазы, полученные результаты можно проецировать на другие виды фосфатного сырья, а использование стандартных технологических схем по переработке, не приведут к увеличению стоимости конечной продукции.

Степень обоснованности и достоверности научных положений и заключения, сформулированных в диссертации

Достоверность результатов инструментальных методов анализа обеспечивается использованием современной приборной базы и проведением серий параллельных экспериментов с получением сходящихся результатов. Комплексный подход к проведению эксперимента и обработке результатов, сопоставление полученных данных с имеющимися в литературе, интерпретация экспериментальных наблюдений с использованием теоретических основ неорганической и физической химии определяют достоверность полученных результатов и обоснованность выводов, сделанных на их основе.

Оценка содержания диссертации, ее завершенность в целом

Диссертационная работа Винокуровой О.В. состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментальной части (в которой представлены результаты экспериментов и их обсуждение), заключения и списка литературы. Диссертация изложена на 132 страницах, включает 45 рисунков и 21 таблицу. В диссертации процитировано 140 работ российских и зарубежных авторов; из них более 70% – ссылки на работы, опубликованные после 2000 года, что также можно рассматривать как свидетельство актуальности и востребованности тематики исследования.

В I главе представлен аналитический литературный обзор, который отражает основные сведения о фосфатном сырье, способах его обогащения и переработки, современное состояние мировой фосфатной промышленности в целом. По имеющейся в литературе информации были определены актуальные направления развития отрасли с указанием ее сильных и слабых сторон. Основываясь на показателях материально-сырьевой базы, было отмечено положение Российской Федерации на мировом рынке фосфатов, а также представлена информация об основных производителях минеральных удобрений в стране. В связи с высокой потребностью в доступных минеральных удобрениях, в рамках настоящей работы, основное внимание уделено производству фосфорсодержащих минеральных удобрений, главным образом, из альтернативного вида сырья – низкокачественных фосфоритов.

Во II главе представлено описание объекта исследований, химических реактивов для проведения эксперимента, а также используемой инструментальной базы для установления характеристик образцов.

Для всестороннего изучения свойств высококремнистого фосфатного сырья был использован широкий спектр физико-химических и инструментальных методов анализа, в числе которых фракционный, гравиметрический, фотометрический, адсорбционный, рентгенографический, рентгенофлюоресцентный, инфракрасная спектроскопия, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия.

При выполнении диссертационной работы использован набор современных инструментальных методов: фотометрию, потенциометрию с ИСЭ, рентгеновскую дифракцию, рентгенофлюоресцентный анализ, инфракрасную спектроскопию, растровую электронную микроскопию, низкотемпературную адсорбцию азота. Сочетание разнообразных взаимодополняющих экспериментальных подходов для решения поставленной задачи однозначно свидетельствует о высоком общем уровне подготовки диссертанта.

В III главе представлена экспериментальная часть работы, которая посвящена получению новых данных об объекте исследования с помощью набора физико-химических и инструментальных методов анализа. Условно в работе можно выделить три блока: первый – комплексный анализ исходного образца фосфорита Полпинского месторождения, второй – анализ твердой фазы в процессе ее взаимодействия с азотной кислотой, третий – комплексный анализ нерастворимого остатка объекта исследований с подбором предполагаемой области его применения.

Взаимодействие высококремнистого фосфатного сырья Брянской области с кислотным реагентом относится к гетерогенным реакциям, поэтому совершенно необходимо рассмотрение кинетической стороны вопроса, что и было сделано в настоящей работе. Отличительной особенностью исследования является тот факт, что был проведен комплексный анализ характеристик твердой фазы в ходе кислотной экстракции с последующим расчетом кажущихся кинетических параметров процесса (порядка реакции, константы скорости, энергии активации), а также предложено рассматривать нерастворимый остаток в качестве попутного продукта кислотной переработки фосфорита. Основной объем исследований в предыдущие годы был связан с изучением жидкой фазы, считая нерастворимый остаток – балластной примесью.

Полученный массив экспериментальных данных по твердой фазе позволил автору диссертационной работы установить взаимосвязь между составом и свойствами объекта исследований в процессе кислотной экстракции. Определенные текстурно-структурные особенности позволили предложить механизм кислотного разложения высококремнистого фосфатного сырья желвакового типа, в основу которого положено представление о наличии кремнистой матрицы в фосфатном сырье в виде альфа-кварца. В случае подобия характеристик ортофосфатов кальция изложенный подход можно проецировать на другие виды фосфатных руд. Данный факт интересен с точки зрения расширения фосфатно-сырьевой базы для производства фосфорсодержащих минеральных удобрений.

В работе реализован комплексный подход исследований, в связи с чем был осуществлен поиск области применения нерастворимого остатка после азотнокислотного

разложения фосфорита. С учетом того, что на его долю приходится до 1/3 от общей массы, данные меры способствуют максимально эффективному использованию природных ресурсов.

Во избежание увеличения стоимости фосфорсодержащих минеральных удобрений из, так называемого, некондиционного фосфатного сырья, предложена модернизированная технологическая схема получения азофоски из кольского апатитового концентрата с использованием стандартного оборудования, дооснащенная дополнительным узлом выделения и очистки попутного продукта. В результате исследований установлена эффективность удаления примеси железа из нерастворимого остатка, что способствует повышению качества попутного продукта и его дальнейшего использования, например, в стекольной промышленности. В работе обоснована тонина помола исходного сырья в зависимости от задач технологического цикла: получение только основного (NPK-удобрения) или основного и попутного (кварцевого песка) продуктов.

В Заключение представлены основные результаты диссертационной работы и сформулированы общие выводы.

Подтверждение соответствия публикаций и автореферата основным положениям диссертации

Оформление и содержание автореферата в полной мере соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

В автореферате диссертации изложены все основные положения представленного научного исследования. Автором обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи, научные положения, выносимые на защиту, научная новизна результатов, их практическая и теоретическая значимость, приведена методология исследования. Достоверность экспериментальных данных подтверждается результатами независимых методов исследования и применяемых стандартных методик. Полученные соискателем результаты и заключение свидетельствуют о достижении поставленной цели.

Работа прошла достаточную апробацию; по теме диссертации опубликовано 13 научных работ, в том числе 5 статей, входящих в международные научные базы Scopus и Web of Science, из них 4 статьи – в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК, а также 8 тезисов на конференциях.

Рекомендации по использованию результатов диссертации

Результаты диссертационной работы Винокуровой О. В. представляют научно-практический интерес для продолжения изучения указанной тематики в научно-исследовательских институтах (ИОНХ РАН имени Н.С. Курнакова, НИУИФ им. Самойлова и др.) в ВУЗах (МГУ им.М.В. Ломоносова, КНИТУ, БГТУ и др.). Изучение и совершенствование технологии получения фосфорсодержащих минеральных удобрений

из высококремнистого фосфатного сырья, безусловно, особо значимы для крупнейших предприятиях отрасли минеральных удобрений РФ.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

Диссертационная работа Винокуровой О.В. написана хорошим языком, логично построена, необходимость и последовательность всех этапов выполнения исследований четко аргументированы. Тем не менее при прочтении текста возникло несколько вопросов и замечаний:

- 1) было бы желательно для величин, полученных в результате независимых дублирующих измерений, приводить соответствующие погрешности (например, для площади поверхности и пр.), это позволило бы оценить реальную воспроизводимость характеристик образцов;
- 2) в тексте рукописи хотелось бы увидеть более развернутое объяснение немоного характера изменения адсорбционных кривых при переходе от одной фракции к другой (рис.30, 31). Текстуальные характеристики полпинского фосфорита, по мнению автора, обусловлены текстурой входящего в него α -кварца. В связи с чем возникает вопрос, есть ли корреляция между адсорбционными свойствами изученных фракций и содержанием в них кварца?
- 3) при изучении кинетики реакции кислотного разложения автор использовал традиционные методы линеаризации кинетических уравнений и пришел к выводу о 1-м порядке реакции (с высоким значением R^2 -фактора). По-видимому, в перспективе целесообразно при решении аналогичной задачи использовать нелинейные методы аппроксимации для оценки порядка реакции и энергии активации, с одновременным использованием всего массива имеющихся данных.

Заключение

Указанные замечания не умаляют значимости выполненного диссертационного исследования. Диссертация Винокуровой Ольги Владимировны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основе комплекса экспериментальных исследований свойств высококремнистого фосфорита желвакового типа и процессов с его участием предложена кинетическая модель, с использованием которой решена задача оптимизации технологии комплексной переработки данного вида сырья с получением NPK-удобрений и выделением нерастворимого остатка в качестве попутного продукта для смежных отраслей промышленности.

По своему содержанию, основным положениям, выносимым на защиту, и полученным научным результатам диссертация отвечает паспорту специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ по направлениям исследований:

- п. 1. Технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щелочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты;

- п. 4. Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты;
- п. 8. Разработка теоретических основ и установление общих закономерностей проектирования и технологий изготовления неорганических материалов.

Диссертационная работа Винокуровой Ольги Владимировны «Исследование кинетики процесса разложения высококремнистого фосфатного сырья» по актуальности, научной новизне, практической значимости и достоверности результатов соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (ред. от 18.03.2023), а ее автор – Винокурова Ольга Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова», кафедра физической химии
Профессор, зав. НИЛ химической термодинамики,
доктор химических наук
7 ноября 2023 г.



Успенская Ирина Александровна

Диссертация д.х.н., профессора Успенской И. А. защищена по специальности 02.00.04
Физическая химия (2013 г.)

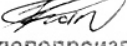
Почтовый адрес 119991 г. Москва, ГСП-1, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3. Московский
государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, кафедра
физической химии.

Телефон: +7 (495) 939-12-05.

Адрес электронной почты: ira@td.chem.msu.ru

Подпись Успенской Ирины Александровны заверяю:

Вход. № 05-7740
«08» 11 2023 г.
подпись 

Личную подпись Успенская И.А.
ЗАВЕРЯЮ: 
Зам. Нач. отдела делопроизводства
химического факультета МГУ



Капустина Т.А.