

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Шакирова Тимура Рустамовича, кандидата технических наук, доцента
кафедры «Технологии неорганических веществ и материалов»
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

на диссертационную работу **Кузьминых Константина Геннадьевича**
«Физико-химические основы технологии галургического хлорида калия с
улучшенными товарными характеристиками», представленного на соискание
ученой степени кандидата технических наук по специальности
2.6.7. Технология неорганических веществ.

Актуальность темы исследования.

На территории Российской Федерации организовано крупнотоннажное производство калийных удобрений на базе сильвинитов Верхнекамского месторождения. Месторождение располагает самые мощные в мире запасы сильвинитов и карналлитовых пород. В связи с нарастающей потребностью в минеральных удобрениях наблюдается спрос и увеличение валового выпуска хлористого калия.

Хлористый калий галургического передела имеет широкий спектр применения, и к характеристикам данного продукта предъявляются высокие требования показателей качества: содержание основного вещества (95-98,2 масс.%), заданный гранулометрический состав, низкие показатели слеживаемости и гигроскопичности, белый цвет продукта. На стадиях производства, хранения и транспортировки галургического хлорида калия протекают процессы, приводящие к ухудшению товарных характеристик, снижающих коммерческий спрос на данный продукт. Диссертационная работа Кузьминых К.Г. посвящена разработке рекомендаций по улучшению технологии галургического хлорида калия, позволяющих получать продукт с улучшенными товарными характеристиками:

1. Возможности варьировать гранулометрический состав продукта, получаемого на регулируемой вакуум-кристаллизационной установке.

2. Получать на нерегулируемой вакуум-кристаллизационной установке продукт с пониженным содержанием пылевидных фракций; снизить эффект разрушения кристаллов хлорида калия, обработанного плавом амина при хранении на складе.

3. Уменьшить эффект деградации антислеживателя на основе железистосинеродистого калия, который приводит к увеличению слеживаемости и гигроскопичности, а также изменению цвета продукта.

Диссертационная работа Кузьминых Константина Геннадьевича является актуальной.

Цели и задачи исследования.

Цель диссертационной работы, заключающаяся в разработке физико-химических основ технологии производства галургического хлорида калия с улучшенными товарными характеристиками, в результате проведенных исследований достигнута путем решения сформулированных задач.

1. Выявлены возможности регулирования гранулометрического состава в процессе получения галургического хлорида калия в регулируемой вакуум-кристаллизационной установке за счет ультразвукового воздействия на суспензию KCl.

2. Разработаны лабораторная установка и методика, позволяющие исследовать процессы, протекающие при температурно-циклической обработке суспензии хлорида калия, с возможностью непрерывного измерения размеров, формы и числа частиц KCl в суспензии с помощью зондовой системы видеомикроскопии.

3. Разработаны физико-химические основы процесса температурно-циклической обработки суспензии KCl с получением продукта с пониженным содержанием пылевидных фракций.

4. Проведены опытно-промышленные испытания технологии KCl в нерегулируемой вакуум-кристаллизационной установке с низким содержанием пылевидных фракций.

5. Выявлены причины повышения содержания пылевидных фракций KCl, полученного в нерегулируемой вакуум-кристаллизационной установке, при хранении аминированного продукта на складе и разработаны рекомендации по снижению эффекта разрушения агломератов KCl.

6. Установлены причины снижения эффективности антислеживателя на основе железистосинеродистого калия, изменения цвета хлорида калия и разработать рекомендации по их устранению.

Научная новизна исследования заключается в следующем.

В результате исследований установлено влияние параметров ультразвуковой обработки суспензии KCl, полученной в регулируемой вакуум-кристаллизационной установке, на гранулометрический состав галургического хлорида калия. Установлена математическая зависимость, позволяющая регулировать средний размер кристаллов KCl путем изменения продолжительности и относительной интенсивности ультразвукового воздействия с частотой 22 кГц.

Разработаны физико-химические основы укрупнения частиц и снижения содержания пылевидных фракций хлорида калия за счет перекристаллизации, протекающей при температурно-цикловой обработке суспензии пылевидных фракций KCl в насыщенном по хлоридам калия и натрия растворе в диапазоне

температурных колебаний от 20 до 50°C, массовом соотношении фаз жидкость/твердое от 1 до 20.

Выявлено, что причиной деградации антислеживателя, содержащего в своем составе железистосинеродистый калий, являются процессы окисления и гидролиза, протекающие при нанесении антислеживателя на продукт после стадии сушки, а также взаимодействие железистосинеродистого калия с примесными ионами Ca^{+2} , Mg^{+2} и Fe^{+3} , адсорбированными на поверхности частиц КСl.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем.

1. Разработан способ получения хлорида калия (патент РФ №2552459) с заданным гранулометрическим составом (со средним массовым размером в диапазоне 0,13-0,72 мм) путем ультразвуковой обработки кристаллизата КСl после регулируемой вакуум-кристаллизационной установки.

2. Разработаны физико-химические основы процесса температурно-цикловой обработки суспензии галургического хлорида калия различной дисперсности, позволяющие получать продукт с пониженным содержанием пылевидных фракций, что подтверждается полученным патентом на изобретение (патент РФ №2779661), а также результатами проведенных опытно-промышленных испытаний на СОФ СКРУ-1 ПАО «Уралкалий».

3. Выявлены причины разрушения кристаллов хлорида калия, обработанного плавом амина, при хранении на складе, предложены рекомендации по замене антислеживателя плава амина на раствор солянокислого амина или водный раствор железистосинеродистого калия.

4. Установлено влияние температуры и содержания микропримесей в галургическом хлориде калия на деградацию антислеживателя на основе железистосинеродистого калия; предложены рекомендации, позволяющие сохранить эффективность антислеживателя на основе железистосинеродистого калия при обработке продукта КСl.

Основное содержание диссертационной работы.

Диссертация Кузьминых К.Г. изложена на 190 страницах машинописного текста и включает в себя введение, 5 глав, выводы и список литературы, содержащий 113 наименований работ как, отечественного, так и зарубежного издания. Работа проиллюстрирована 46 рисунками и 52 таблицами.

Диссертационная работа в полной мере соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к структуре кандидатских диссертаций по оформлению, изложению материала, объему и построению.

Во **введении** диссертационной работы Кузьминых К.Г. представлены актуальность темы, степень разработанности, цели и задачи, научная новизна,

теоретическая и практически значимость работы, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов, публикации.

В **первой главе** изложены известные способы воздействия на процесс кристаллизации, позволяющие варьировать гранулометрический состав кристаллизата. Описаны недостатки и технологические сложности внедрения данных способов. Показана недостаточная изученность влияния ультразвуковой обработки на изменение гранулометрического состава хлорида калия в процессе кристаллизации и при обработке сформировавшихся кристаллов. Представлены известные способы переработки пылевидных фракций хлорида калия, которые не применимы для галургического хлорида калия. Показана малая степень изученности процессов, протекающих при температурно-цикловой обработке суспензии хлорида калия, в частности влияния соотношения фаз жидкость/твердое и дисперсности исходного материала на гранулометрический состав продукта. Приведено отсутствие достоверных литературных данных о возможных причинах повышения содержания пылевидных фракций KCl, обработанного плавом амина, при хранении на складе и причинах деградации антислеживателя на основе железистосинеродистого калия. Сформулирована цель и задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** описаны свойства используемых материалов, средства и способы изучения исследуемых процессов и получаемого продукта. Представлены методики исследований процессов: ультразвукового воздействия на суспензии KCl; исследования влияния аминов на гранулометрический состав продукта; деградации антислеживателя на основе железистосинеродистого калия. Приведено описание разработанных установки и методики исследования процесса перекристаллизации путем температурно-цикловой обработки суспензии хлорида калия, позволяющие изучать динамику процесса с регистрацией числа, формы и размера частиц кристаллизата непосредственно в ходе эксперимента.

В **третьей главе** представлены результаты исследования эффективности влияния ультразвуковой обработки на дифференциальные кривые массового распределения частиц KCl по размерам, полученных в РВКУ БКПРУ-4 и кристаллизата, образующегося в процессе политермической кристаллизации на лабораторной установке. Показано, что эффективность диспергации частиц KCl на стадии кристаллизации существенно выше, чем суспензии, полученной после кристаллизации. Установлена математическая зависимость параметров ультразвуковой обработки на коэффициент диспергации частиц KCl, полученных в РВКУ БКПРУ-4. Представлены результаты лабораторных исследований процесса перекристаллизации путем температурно-цикловой обработке суспензии KCl различной дисперсности по режимам: 25-45-25, 25-55-25, 25-65-25 и 25-75-25°C со скоростью 2°C/мин, при различных соотношениях

фаз жидкость/твердое от 1 до 20. По результатам исследований установлено, что крупность кристаллов исходного хлорида калия и соотношение фаз жидкость/твердое оказывает существенное влияние на протекание процесса температурно-циклового обработки. Приведены результаты исследования влияния введения острого пара на изменение грансостава KCl, получаемой после ВКУ. Установлено количество пара подаваемого в суспензию (48,7 г на 1000 г жидкой фазы в суспензии), обеспечивающее наибольшее снижение в кристаллизате мелкой фракции KCl.

В **четвертой главе** представлены технологические решения и результаты опытно-промышленных испытаний способа снижения содержания пылевидных фракций в хлориде калия, содержащем 98,2 масс.% основного вещества путем обработки суспензии кристаллизата KCl после стадии сгущения острым паром (температура +200°C при давлении 0,8 МПа) с расходом 2,5 т/час при производительности 140 т/час по готовому продукту. Показано, что в результате обработки суспензии кристаллизата KCl после стадии сгущения острым паром содержание пылевидных фракций в продукте после сушки в зимний период снижается на 6,0 масс.% и на 4,1 масс.% – в весенний. Снижение влажности хлорида калия после фильтрации на 0,4 масс.% в зимний период, и на 0,1 масс.% – в весенний. Содержание NaCl в продукте после стадии сушки снижается в зимний период на 0,28 масс.%, в весенний на 0,20 масс.%.

В **пятой главе** приведены результаты исследований причин изменения дисперсного состава аминированного KCl при хранении на складе готовой продукции и закономерности процесса деградации антислеживателя ЖСК на стадии обработки готового продукта. Экспериментально установлено, что причиной разрушения агломератов кристаллов KCl при хранении под нагрузкой является расклинивающий эффект (эффект Ребиндера). При этом разрушению подвергаются в основном агрегаты кристаллов KCl фракций с размером более 0,315 мм. Показано, что наименьшее разрушение кристаллов хлорида калия при хранении под нагрузкой наблюдается при использовании раствора солянокислого стеариламина с концентрацией 0,8 масс.% и водного раствора железистосинеродистого калия с концентрацией 2 масс.%. Установлено, что с увеличением температуры потери железистосинеродистого калия в продукте после обработки антислеживателем существенно возрастают, что приводит к повышению слеживаемости и гигроскопичности продукта. Представлены результаты исследований, направленных на снижение эффекта деградации антислеживателя на основе железистосинеродистого калия за счет введения в раствор антислеживателя добавки карбамида. Показано, что добавка карбамида в раствор антислеживателя в количестве до 0,5 масс.% позволяет снизить эффект деградации железистосинеродистого калия на KCl. При этом положительным эффектом является уменьшение гигроскопичности продукта на 2,5%. В лабораторных условиях установлено, что причиной изменения окраски

хлористого калия, обработанного антислеживателем на основе железистосинеродистого калия, с белой на светло-синию может быть внешнее воздействие на продукт KCl кислой среды, а также повышенное содержание иона Fe^{3+} в KCl и реагентах, используемых при приготовлении раствора антислеживателя. Разработаны рекомендации для ПАО «Уралкалий», позволяющие снизить степень деградации антислеживателя на основе железистосинеродистого калия, что обеспечит предотвращение слеживаемости галургического продукта KCl и сохранение товарных характеристик продукта KCl при транспортировке и хранении

В заключении диссертационной работы сформулированы выводы, которые являются достаточно убедительными и обоснованными.

Достоверность и степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность и новизна.

Степень достоверности результатов обеспечена использованием современных научных приборов, установок и методик исследования процессов технологии галургического хлорида калия и характеристик готового продукта, статистической обработкой результатов исследований.

Положения, выносимые на защиту, логичны и подтверждаются проведенным исследованием. Выводы и практические рекомендации автора научного исследования соответствуют поставленным задачам и полученным результатам исследования, хорошо обоснованы и логично вытекают из основного содержания диссертационного исследования.

Материалы диссертации прошли широкую апробацию. Основное содержание диссертации изложено в 12 научных трудах, из них 6 статьи в журналах из перечня ВАК и 1 в изданиях, индексируемых в международных базах цитирования Web of Science, Scopus, 4 в прочих изданиях, 2 патентах. Результаты, изложенные в работе, докладывались и обсуждались на научно-практических конференциях.

Таким образом, по обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, рассматриваемая научная работа не вызывает сомнений.

Замечания по диссертационной работе.

1. В экспериментальной части работы раздела 3 не приведены данные по растворимости хлористого калия до и после ультразвуковой обработки.

2. В разделе 3.1 приводятся данные по влиянию УЗ обработки на гранулометрический состав хлорида калия в процессе политермической кристаллизации. Вероятно, для более детального анализа раздел необходимо

было дополнить данными размера общей удельной поверхности галургического хлористого калия в процессах ультразвуковой обработки.

3. В разделе 3.6 приведены интересные данные по исследованию температурно-цикловой обработки суспензий галургического хлористого калия. Как, по мнению автора, можно объяснить наличие большого скопления центров кристаллизации после колебательной температурной обработке по режиму 25-75-25 °С с позиции физико-химии?

4. В исследованиях процесса перекристаллизации с использованием температурно-цикловой обработки суспензии галургического хлорида калия, что выступало в качестве затравки?

5. При исследованиях, посвященных процессам деградации антислеживателя, в качестве рекомендаций предлагается при приготовлении раствора ЖСК вводить модифицирующие добавки (сода, карбамид, солянокислый стеариламин). Вероятно, для оптимизации состава ЖСК-модификатор, в разделе 5 необходимо было бы провести регрессионный анализ, который бы выявил математическую зависимость слеживаемости (гигроскопичности) от раствора кондиционирования.

6. В диссертационную работу желательно включить список сокращений и условных обозначений.

Приведенные замечания не носят принципиального характера, не снижают ценности общих выводов и положений, которые выносятся на защиту, и не влияют на общую положительную оценку работы.

Заключение.

Диссертационная работа Кузьминых К.Г. «Физико-химические основы технологии галургического хлорида калия с улучшенными товарными характеристиками» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно-обоснованные технологические решения технологии галургического хлорида калия, позволяющие получать продукт с улучшенными товарными характеристиками.

Диссертационная работа Кузьминых К.Г. «Физико-химические основы технологии галургического хлорида калия с улучшенными товарными характеристиками» соответствует паспорту научной специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ:

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

п.8. Разработка теоретических основ и установление общих закономерностей проектирования и технологий изготовления неорганических материалов.

