

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Почиталкиной Ирины Александровны, доктора технических наук, профессора, профессора кафедры «Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов» ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» 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.

Хлористый калий – продукт галургического способа производства находит широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Показатели качества продукта химического назначения включают регламентированное содержание целевого компонента (95-98,2 масс.%), заданный гранулометрический состав, показатели слеживаемости и гигроскопичности, белый цвет продукта. В процессе производства, хранения и транспортировки галургического хлорида калия протекает ряд процессов, приводящих к ухудшению товарных характеристик, снижающих коммерческую привлекательность и конкурентоспособность продукта.

Диссертационная работа Кузьминых Константина Геннадьевича является актуальной, поскольку посвящена разработке рекомендаций, направленных на улучшение товарных свойств хлорида калия, получаемого галургическим способом производства за счет

- варьирования гранулометрическим составом продукта, получаемого на регулируемой вакуум-кристаллизационной установке;
- снижения степени разрушения кристаллов хлорида калия, получаемого на нерегулируемой вакуум-кристаллизационной установке, и содержания пылевидной фракции;
- уменьшения эффекта деградации антислеживателя на основе железистосинеродистого калия во избежание увеличения гигроскопичности, слеживаемости и изменения цвета продукта.

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. Выявить возможности регулирования гранулометрического состава в процессе получения галургического хлорида калия в регулируемой вакуум-кристаллизационной установке за счет ультразвукового воздействия на суспензию KCl.
2. Разработать лабораторную установку и методику, 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. Разработать физико-химические основы процесса температурно-циклической обработки суспензии KCl с получением продукта с пониженным содержанием пылевидных фракций.
4. Провести опытно-промышленные испытания технологии KCl в нерегулируемой вакуум-кристаллизационной установке с низким содержанием пылевидных фракций.
5. Выявить причины повышения содержания пылевидных фракций KCl, полученного в нерегулируемой вакуум-кристаллизационной установке, при хранении аминированного продукта на складе и разработать рекомендации по снижению эффекта разрушения агломератов KCl.
6. Установить причины снижения эффективности антислеживателя на основе железистосинеродистого калия, изменения цвета хлорида калия и разработать рекомендации по их устранению.

Научная новизна исследования.

Научная новизна 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.

Выявлены закономерности 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 KCl.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Диссертационная работа имеет теоретическую и практическую значимость. 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 KCl 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 так же 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 KCl.

Основное содержание диссертационной работы.

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. Приведены данные о составе диссертационной работы: 190 страниц машинописного текста, 46 рисунков и 52 таблицы. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы, содержащего 113 наименований работ как, отечественного, так и зарубежного издания.

В **первой главе** изложены известные способы воздействия на процесс кристаллизации, позволяющие варьировать гранулометрический состав кристаллизата. Описаны недостатки и технологические проблемы 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. Критический анализ литературных источников по теме диссертации свидетельствует о недостаточной степени изученности процессов в условиях температурно-цикловой обработки суспензии хлорида калия (влияния соотношения Ж:Т и

дисперсности исходного материала на грансостав продукта), а также об отсутствии достоверных сведений о причинах повышения содержания пылевидных фракций КСІ, обработанного плавом амина, во время хранения на складе и деградации антислеживателя на основе железистосинеродистого калия. На основе критического анализа литературных источников по теме диссертации сформулированы цель и задачи работы.

Во **второй** главе описаны свойства используемых материалов, средства и методики исследования процессов и получаемого продукта. Представлены методики исследования ультразвукового воздействия на суспензии КСІ; влияния аминов на гранулометрический состав продукта; деградации антислеживателя на основе железистосинеродистого калия. Приведено описание оригинальной установки и методики исследования динамики процесса перекристаллизации соли при температурно-цикловой обработке суспензии хлорида калия, включающей регистрацию количества, формы и размера частиц кристаллизата.

В **главе 3** представлены результаты исследования эффективности влияния ультразвуковой обработки на дифференциальные кривые массового распределения частиц КСІ по размерам, полученных в РВКУ БКПРУ-4 и кристаллизата, образующегося в процессе политермической кристаллизации на лабораторной установке. Показано преимущество эффективности диспергации частиц КСІ на стадии кристаллизации в сравнении с эффективностью суспензии, полученной после кристаллизации. Установлена математическая зависимость параметров ультразвуковой обработки на коэффициент диспергации частиц КСІ, полученных в РВКУ БКПРУ-4. Представлены результаты лабораторных исследований процесса перекристаллизации путем температурно-цикловой обработке суспензии КСІ различной дисперсности по режимам: 25-45-25, 25-55-25, 25-65-25 и 25-75-25°С со скоростью 2°С/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-цикловой обработки. Приведены результаты исследования влияния введения острого пара на изменение грансостава КСІ, 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 КСІ.

В **главе 4** 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 КСІ после стадии сгущения острым паром (температура +200°С 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 КСІ 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 **главе 5** приведены результаты исследований причин изменения дисперсного состава аминированного КСІ при хранении на складе готовой продукции и закономерности процесса деградации антислеживателя ЖСК на стадии обработки готового продукта. Экспериментально установлено, что причиной разрушения агломератов кристаллов КСІ при хранении под нагрузкой является расклинивающий эффект (эффект Ребиндера): разрушению подвергаются, в основном, агрегаты частиц КСІ с размером фракций более 0,315 мм. Наименьшему разрушению в процессе хранения под нагрузкой подвергаются кристаллы хлорида калия, обработанные растворами солянокислого стеариламина концентрацией 0,8 масс.% и железистосинеродистого калия 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. По результатам исследований устойчивости антислеживателя на основе железистосинеродистого калия к деградации показана эффективность добавки карбамида при его введении в раствор антислеживателя в количестве до 0,5 масс.%. Дополнительным эффектом является уменьшение гигроскопичности КСІ на 2,5%. Однако,

при этом отмечается изменение окраски продукта с белой на светло-синюю, что может быть вызвано внешним воздействием на него кислой среды и повышенным содержанием иона Fe^{3+} в КСl и реагентах, используемых при приготовлении раствора антислеживателя.

В результате систематических экспериментальных исследований разработаны рекомендации для ПАО «Уралкалий», обеспечивающие снижение степени деградации антислеживающей добавки на основе железистосинеродистого калия и сохранение товарных свойств галургического продукта в процессе хранения и транспортировки.

Выводы, представленные в **заключении** диссертационной работы, являются обоснованными и достаточно убедительными.

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

Степень достоверности результатов обеспечена использованием современных приборов, установок и методик исследования процессов получения галургического хлорида калия и его характеристик, а также применением статистической обработки результатов исследований.

Результаты работы прошли апробацию на научных конференциях. Материал диссертации представлен в 12 публикациях: 1 – в издании, индексируемом в международных базах Web of Science, Scopus, 6 – в рецензируемых журналах, 4 – в изданиях РИНЦ, 2 патента.

Замечания по диссертационной работе.

1. Автору целесообразно было бы конкретизировать результаты работы в пунктах научной новизны: в п. 1 указать диапазон варьируемых параметров ультразвукового воздействия (продолжительности и относительной интенсивности) и привести установленные оптимальные значения; в п.2 привести выявленные закономерности укрупнения частиц в указанных условиях, поскольку этот факт характерен даже для процесса перекристаллизации в насыщенном растворе при постоянной температуре, а не только в циклическом процессе нагревание-охлаждение.

2. Одним из критериев эффективности применения антислеживающей добавки является время хранения хлорида калия под нагрузкой в течение десяти дней, в реальности следует принимать во внимание покупательскую способность сельхозпроизводителей и факт закупок ими удобрений при достижении минимальной цены, а не только непосредственно перед внесением в почву. Насколько устойчивым будет выявленный эффект при более длительном хранении?

3. Насколько, по мнению автора, применение УЗ обработки увеличит удельные затраты на производство хлорида калия галургическим способом?

4. Чем объясняются различия в результатах опытно-промышленных испытаний, проводимых в зимний и весенний период?

5. В чем преимущество зондовой системы «PVM Lasentec V819», выбранной автором для регистрации кристаллизуемых частиц?

Указанные замечания не влияют на хорошее впечатление о работе.

Заключение.

Диссертация Кузьминых К.Г. «Физико-химические основы технологии галургического хлорида калия с улучшенными товарными характеристиками» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, обладающую внутренним единством, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно-обоснованные технологические решения, обеспечивающие улучшенные товарные свойства готового продукта и большую конкурентоспособность.

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.

Автореферат диссертации полностью отражает содержание работы.

Представленная работа по форме и содержанию отвечает требованиям, установленным Положением о присуждении ученых степеней, утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842, и Порядком присуждения ученых степеней в ПНИПУ, утвержденным приказом ректора ПНИПУ от 28.05.2024 № 27-О, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Кузьминых Константин Геннадьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:

Доктор технических наук, специальность 05.17.01 - Технология неорганических веществ, профессор, профессор кафедры «Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов» ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

 Почиталкина Ирина Александровна

«22» ноября 2024 г.

Почтовый адрес организации – места работы:

125047 ГСП, г. Москва, А-47, Миусская пл., д. 9, каф. ТНВ и ЭП (УЛК), кабинет №320.

Телефон: +79169480477

E-mail: pochitalkina@list.ru

Я, Почиталкина Ирина Александровна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Кузьминых Константина Геннадьевича, и их дальнейшую обработку.



Почиталкина Ирина Александровна

«22» ноября 2024 г.

Подпись Почиталкиной А.И. з.

Начальник учебного управления

РХТУ имени Д.И. Менделеева

