

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор Учреждения
образования «Белорусский

государственный технологический

университет К.Т.Н., доцент

А. Сакович

ОТЗЫВ

ведущей организации – Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет» на диссертационную работу Кузьминых Константина Геннадьевича «Физико-химические основы технологии галургического хлорида калия с улучшенными товарными характеристиками», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Актуальность диссертационной работы

Галургический хлорид калия является одним из базовых химических продуктов, широко используемых в химической промышленности в России и за рубежом. От качества этого продукта зависят как объемы, так и области потребления. Актуальность диссертации Кузьминых К.Г. заключается в том, что она направлена на решение проблем промышленного производства галургического хлорида калия в России, позволяющих улучшить товарные характеристики продукта путем:

1. Гибкого регулирования гранулометрического состава продукта, в частности за счет снижения размеров кристаллов хлорида калия, получаемого в регулируемой вакуум-кристаллизационной установке (РВКУ), за счет ультразвукового воздействия на суспензию после стадии кристаллизации.

2. Снижения содержания пылевидной фракции (класса $-0,1$ мм) в хлориде калия, производимого в нерегулируемой вакуум-кристаллизационной установке, с помощью температурно-цикловой обработки суспензии.

3. Снижения содержания пылевидных фракций в хлориде калия, обработанного плавом амина, при хранении продукта на складе.

4. Подавления деградации антислеживателя на основе железистосинеродистого калия, приводящей к повышению гигроскопичности продукта, изменению цвета продукта.

Цель диссертационной работы: разработка физико-химических основ технологии производства галургического хлорида калия с улучшенными товарными характеристиками.

Научная новизна диссертационной работы:

1. Впервые установлено влияние параметров ультразвуковой обработки суспензии KCl, полученной в регулируемой вакуум-кристаллизационной установке, на гранулометрический состав галургического хлорида калия. Установлена математическая зависимость, позволяющая регулировать дисперсность KCl путем изменения продолжительности ультразвуковой обработки от 2 до 8 минут при относительной интенсивности ультразвукового воздействия в интервале 0,094-0,313 Вт/(г суспензии) с частотой 22 кГц.

2. 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. Показано, что максимальное значение среднего массового размера кристаллов KCl и минимальное содержание пылевидных фракций достигается при исходном соотношении фаз жидкость/твердое равном 13 и амплитуде колебаний температуры 50°C.

3. 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.

Практическая значимость диссертационной работы подтверждается разработанными патентами на изобретения:

1. 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. Способ снижения пылевидных фракций в мелкокристаллическом 98,2%-ном хлориде калия (патент РФ №2779661) за счет обработки острым паром суспензии после стадии вакуум-кристаллизации и сгущения.

В работе представлены:

1. Установка и методика исследований, позволяющие изучать динамику процессов растворения и кристаллизации с использованием зондовой системы видеомикроскопии и регистрацией числа, формы и размера частиц кристаллизата непосредственно в ходе эксперимента.

2. Физико-химические основы процессов воздействия ультразвука на дисперсный состав KCl, а также перекристаллизации хлорида калия путем термоциклической обработки мелкодисперсного хлорида калия.

3. Результаты опытно-промышленные испытаний способа снижения содержания пылевидных фракций в мелкокристаллическом 98,2%-ном хлориде калия на СОФ СКРУ-1 ПАО «Уралкалий» за счет обработки суспензии после стадии кристаллизации и сгущения острым паром (температура 200°C, давление 0,8 МПа) с расходом 2,5 т/час при производительности 140 т/час по готовому продукту, которые показали, что в продукте снижается на 4,1-6,0 масс.% содержание пылевидной фракции размером менее 0,1 мм, содержание NaCl на 0,20-0,28 масс.% и влажность хлорида калия после фильтрации – на 0,10-0,40 масс.%.

4. Результаты исследований и рекомендации по замене антислеживателя плава амина на раствор солянокислого амина или водный раствор железистосинеродистого калия, позволяющие снизить эффект разрушения продукта при хранении на складе.

5. Результаты исследований и практические рекомендации, позволяющие снизить степень деградации антислеживателя на основе железистосинеродистого калия, обеспечивающие предотвращение слеживаемости и изменения цвета галургического хлорида калия при транспортировке и хранении.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, приведенных в диссертационной работе Кузьминых К.Г., сомнений не вызывает и обеспечена использованием современных научных приборов, установок и методик в исследованиях процессов технологии галургического хлорида калия и характеристик готового продукта, статистической обработкой результатов исследований.

Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на: XVI региональной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия. Экология. Биотехнология – 2014», г. Пермь, 23-24 апреля 2014 г.; VIII международной научной конференции и III всероссийской школы молодых ученых по кинетике и механизму кристаллизации «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества», г. Иваново, 24-27 июня 2014 г.; всероссийской научно-практической конференции (с международным участием) «Химия. Экология. Урбанистика», г. Пермь, 28-29 апреля 2022 г.

Материал диссертационной работы опубликован в 12 научных трудах, в том числе 1 – в изданиях, индексированных в международных базах цитирования Web of Science, Scopus, 6 – в ведущих рецензируемых изданиях, 4 – в прочих изданиях, 2 патента.

Научные публикации достаточно полно отражают основное содержание работы. Автореферат диссертации в полной мере отражает ее основное содержание, научную новизну, практическую значимость и выводы.

Структура и объем диссертации.

Диссертация представлена на 190 страницах машинописного текста и содержит 46 рисунков и 52 таблицы. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы, содержащего 113 наименований работ как, отечественного, так и зарубежного издания.

Во введении обоснована актуальность исследуемой темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлены известные способы воздействия на процесс кристаллизации, позволяющие варьировать гранулометрический состав кристаллизата. Проведен анализ научной и патентной литературы по способам получения галургического хлорида калия с низким содержанием пылевидных фракций. Представлены известные способы переработки пылевидных фракций хлорида 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; перекристаллизации KCl путем температурно-циклового обработки суспензий различной дисперсности за счет нагревания через стенку и путем подачи в суспензию острого пара; исследования влияния аминов на гранулометрический состав продукта; деградации антислеживателя на основе железистосинеродистого калия.

В главе 3 представлены результаты исследования эффективности влияния ультразвуковой обработки на дифференциальные кривые массового распределения частиц KCl по размерам, полученных в РВКУ БКПРУ-4 ПАО «Уралкалий» и кристаллизата, образующегося в процессе политермической кристаллизации на лабораторной установке. Установлена математическая зависимость параметров ультразвуковой обработки на коэффициент диспергации частиц KCl в среде насыщенного раствора KCl.

Выявлено, что на начальном этапе ультразвуковой обработки происходит отщепление мелких частиц с поверхности агрегата и незначительное изменение его размера, затем – расщепление агрегата на отдельные фрагменты. При дальнейшей обработке образуется множество кристаллов малого размера.

Выполнены лабораторные исследования процесса перекристаллизации путем температурно-циклового обработки суспензии KCl различной дисперсности. По результатам исследований установлено, что крупность кристаллов исходного хлорида калия и соотношение фаз жидкость/твердое оказывает существенное влияние на протекание процесса температурно-циклового обработки. При меньшем размере частиц исходного KCl после температурно-циклового обработки суспензии возрастает доля мелких кристаллов KCl при соотношении фаз менее 13. Максимальное значение

среднего массового размера и минимальное содержание пылевидных фракций достигается при исходном соотношении фаз жидкость/твердое равном 13.

В результате лабораторных исследований влияния введения острого пара на изменение гранулометрического состава хлорида калия, получаемого в нерегулируемой вакуум-кристаллизационной установке, установлено оптимальный расход пара подаваемого в суспензию (48,7 г на 1000 г жидкой фазы в суспензии), обеспечивающей наибольшее снижение в кристаллизате мелкой фракции KCl.

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. В результате обработки суспензии кристаллизата KCl острым паром содержание пылевидных фракций в продукте после сушки в зимний период снижается на 6,0 масс.% и на 4,1 масс.% – в весенний. Вследствие уменьшения содержания пылевидных фракций происходит 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 KCl при хранении на складе готовой продукции и закономерности процесса деградации антислеживателя железистосинеродистого калия на стадии обработки готового продукта.

Экспериментально установлено, что причиной разрушения агломератов кристаллов KCl при хранении под нагрузкой является расклинивающий эффект (эффект Ребиндера). Результаты исследований показали, что наименьшее разрушение агломератов с размером более 0,315 мм наблюдается при использовании раствора солянокислого стеариламина с концентрацией 0,8 масс.% и водного раствора железистосинеродистого калия с концентрацией 2 масс.%.

Приведены результаты теоретического анализа и термодинамических расчетов химических реакций, которые могут протекать в водном растворе антислеживателя на основе железистосинеродистого калия. Установлено, что в результате протекания реакций окисления и гидролиза с повышением температуры продукта после стадии сушки с 60 до 120°C потери железистосинеродистого калия в продукте существенно возрастают и составляют до 27%. Показано, что введение добавки карбамида в раствор антислеживателя в количестве до 0,5 масс.% с частичным замещением кальцинированной соды позволяет снизить эффект деградации антислеживателя на основе железистосинеродистого калия на хлориде калия. При этом положительным эффектом является уменьшение гигроскопичности продукта на 2,5%.

Установлено, что причиной изменения окраски хлористого калия, обработанного антислеживателем на основе железистосинеродистого калия,

является внешнее воздействие на продукт KCl кислой среды, а также повышенное содержание иона Fe^{3+} в продукте и реагентах, используемых при приготовлении раствора антислеживателя. Разработаны рекомендации, позволяющие снизить степень деградации железистосинеродистого калия, что обеспечит предотвращение слеживаемости галургического продукта KCl и сохранение товарных характеристик продукта при транспортировке и хранении.

Заканчивается диссертационная работа заключением, списком используемой литературы, приложением.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы.

Результаты диссертационной работы Кузьминых К.Г. могут быть использованы на промышленных предприятиях, производящих галургический хлорид калия, а также высшими учебными заведениями, в образовательную деятельность которых включено изучение технологии производства галургического хлорида калия.

Замечания и вопросы по диссертации.

1. В анализе литературных и патентных источников не приведен полноценный обзор источников последних пяти лет (есть ссылки только на 2 источника 2019 года и по одной 2020 и 2021 гг).

2. В обзоре режимов работы вакуум-кристаллизационных установок не отражены характеристики аналогичных установок, используемых зарубежными производителями. В частности СОФ 4 РУ ОАО «Беларуськалий» (19-ти корпусная ВКУ), K+S GmbH (Германия), Nutrien (Канада) и др.

3. Не приведены данные по объёму рыночного спроса на мелкокристаллический хлористый калий, обуславливающего необходимость выпускать дополнительно измельченный хлористый калий, произведенный в РВКУ.

Отмеченные замечания не снижают научную и практическую значимость диссертационной работы, не влияют на общую положительную оценку.

Заключение.

Диссертационная работа Кузьминых К.Г. «Физико-химические основы технологии галургического хлорида калия с улучшенными товарными характеристиками» представляет собой завершённую 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.


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.

Отзыв ведущей организации на диссертационную работу Кузьминых К.Г. рассмотрен и утвержден на заседании кафедры «Технологии неорганических веществ и общей химической технологии» Учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет» (протокол № 4 от 22 ноября 2024 г.).

Отзыв составил:

Кандидат технических наук, доцент кафедры
«Технологии неорганических веществ и общей
химической технологии» Учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет»,
доцент  Минаковский Александр Фёдорович

Заведующий кафедрой неорганических
веществ и общей химической технологии»
Учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет»,
кандидат биологических наук, доцент  Флюрик Елена Андреевна

Подпись Минаковского А.Ф. заве
Подпись Флюрик Е.А. заверяю:

Сведения о ведущей организации
220006, Республика Беларусь, г. Минск
Тел.: 8 (017) 393-62-17
Email: rector@belstu.by
WEB-страница: <https://belstu.by>

