ВІДГУК
офіційного опонента - кандидата технічних наук, доцента
Макарченко Наталії Петрівни
на дисертаційну роботу Вецнер Юлани Ігорівни "Технологія NPCa-добрив з використанням карбаміду та фосфоритів з низьким вмістом фосфору (V) оксиду", яка подається до захисту в спеціалізовану
вчену раду Д 64.050.03 при Національному технічному університеті "Харківський політехнічний інститут" на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю
05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Актуальність дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота присвячена розробці технології одерження комплексних добрив з мікроелементами на основі взаємодії карбаміду з фосфоровмісною сировиною з низким вмістом фосфору (V) оксиду. Комплексне NPCa-добриво запропоновано синтезувати в процесі нітратно-кислотної переробки фосфатів з додаванням карбаміду.

Застосування карбаміду при переробці продуктів нітратно-кислотної переробки низькосортних фосфоритів сприяє одержанню комплексного добрива з різноманітними формами поживних речовин, які повільно розкладаються під дією грунтових розчинів або води, що призводить до переходу закріплених у грунті форм фосфатів до засвоюваних. Такий спосіб одержання NPCa-добрив дає можливість забезпечити сільське господарство перспективним комплексним добривом. В цьому і є актуальність дисертаційної роботи.

Актуальність роботи підтверджується тим, що дисертаційна робота виконувалась в рамках завдань держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: "Розробка теоретичних основ хімічних і тепломасообмінних процесів для створення енергоощадних, екологоорієнтованих технологій солей із відходів содового виробництва, аміаку і мінеральних добрив" (номер державної реєствації 0112U000410).

Методи досліджень і достовірність одержаних результатів.

Дослідження виконані на високому науково-технічному рівні з використанням сучасних фізичних та фізико-хімічних методів: рентгенодифрактометричного, рентгенофлуоресцентного, диференціально-термічного та хімічного аналізу.

Результати експериментів, їх теоретичне обгрунтування та сформульовані в дисертаційної роботі висновки є цілком переконливими, обгрунтованими та логічними.

Експериментальні результати підтверджені даними математичного аналізу.

Достовірність результатів дисертаційної роботи підтверджується апробацією основних положень роботи на науково-технічних конференціях, публікаціями у відкритому друку, патентами України на корисну модель, а також успішними промислово-дослідними випробуваннями та актами впровадження результатів науково-дослідної роботи.

Мета і задачі досліджень.

Метою роботи є створення екологічно чистої енерго- і ресурсозберігаючої технології комплексного NPCa-добрива з мікроелементами із застосуванням карбаміду.

Для досягнення поставленої мети автором вирішувались основні задачі:

- за допомогою термодинамічного аналізу встановити послідовність реакцій взаємодії карбаміду з нітратно-кислотною витяжкою;
- виявити кінетичні закономірності та параметри хімічних перетворень та розробити математичну модель технологічного процесу;
- встановити технологічні параметри процесу взаємодії карбаміду з нітратно-кислотною витяжкою з визначенням фазового складу кінцевих продуктів;
- розробити принципову схему отримання NPCa-добрив з мікроелементами;
- провести випробування отриманих NPCa-добрив щодо їх біологічної ефективності в умовах вегетаційного досліду.

Наукова новизна результатів дисертації:

- теоретично обгрунтовано, термодинамічними та експериментальними дослідженнями визначено основні реакції, які перебігають в процесі взаємодії карбаміду з нітратно-кислотною

витяжкою, отриманою із фосфоритів з низьким вмістом фосфору (V) оксиду;

- встановлено багатоваріантність складу розчинів та рівноважний склад компонентів, одержаних в залежності від мольного співвідношення $CO(NH_2)_2$:H_3PO_4 (H): при H = (0,5÷3) : 1 – $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$, $Ca(H_2PO_4)_2$ та $CaHPO_4$, а при H = (4÷5) : 1 – $CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2$ та $CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$;
- виявлено закономірності взаємодії карбаміду з нітратно-кислотною витяжкою та визначено, що процес відбувається у кінетичній області та лімітується стадією утворення комплексу фосфату карбаміду;
- створено кінетичну модель процесу, яка протікає за паралельно-послідовною схемою, визначено константи швидкості, порядок реакцій, енергія активації та показані особливості реагування, що дозволяє розрахувати технологічні параметри процесу та реактор синтезу NPCa-добрив;
- визначено технологічні умови отримання низки поліваріантних добрив із використанням карбаміду та фосфоритів з низьким вмістом фосфору (V) оксиду та встановлено їх біологічну ефективність.

<u>Практичне значення одержаних результатів.</u>

Практична цінність роботи полягає в тому, що автор розробила технологію одержання космлексних NPCa-добрив з застосуванням карбаміду при перерозці продуктів нітратно-кислотної переробки низькосортних фосфоритів.

Отримані добрива характеризуються високим вмістом засвоюваної форми поживних елементів: добриво № 1 (N – 16,07% мас., P_2O_5 – 6,54% мас., pH = 7,5) та добриво № 2 (N – 15,51% мас., P_2O_5 – 7,01% мас., pH = 7,5).

На базі Національного наукового центру “Інститут грунтознавства та агрохімії імені О.Н.Соколовського” (м. Харків) проведено агрохімічне дослідження, в умовах вегетаційного досліду, по встановленню білогічної

ефективності отриманих добрив. Встановлено, що при використані добрива № 1 врожайність підвищелася на 12%, а при використані добрива № 2 – на 30%. Для проведення польових іспитів рекоментовано застосовувати добриво № 2.

Аналіз та оцінка змісту роботи.

Дисертаційна робота складається з вступу, п`яти розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 165 сторінок, з них 38 рисунків за текстом, 3 рисунка на 2 окремих сторінках; 51 таблиця за текстом, 1 таблиця на 1 окремій сторінці, списку використаних джерел з 201 найменування на 22 сторінках, 3 додатків на 12 сторінках.

У вступі автор обгрутовує актуальність теми дисертації, формулює мету та основні задачі досліджень, наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів.

У першому розділі автор виконала аналітичний огляд патентної і науково-технічної літератури, в якому досить повно показала перспективу застосування карбаміду в технології фосфоровмісних добрив, отриманих з низькоякісних фосфоритів. Це дозволить розширити асортимент комплексних NPCa-добрив за рахунок використання вітчизняної низькоякісної фосфоровмісної сировини.

У другому розділі дисертаційної роботи приведені опис об`єкту та методів досліджень. Наведено розроблені автором методики одержання комплексних NPCa-добрив з використанням карбаміду та сировини з низьким вмістом фосфору (V) оксиду.

Проведено оцінку термодинамічної ймовірності перебігання реакцій взаємодії карбаміду з нітратно-кислотною витяжкою, визначені хімічні рівняння, які пов`язані з отриманням NPCa-добрив та сформовано базу термодинамічних даних для визначення сполук.

Розроблені методики кінетичного дослідження та виведені математичні моделі для розрахунку та підбору обладнання.

У третьому розділі автором встановлені оптимальні технологічні параметри процесу взаємодії карбаміду з нітратно-кислотною витяжкою на ступінь перетворення $Ca(NO_3)_2$ у тверду фазу: оптимальна температура 358К,

співвідношення $CO(NH_2)_2$:H_3PO_4 = 5:1, час взаємодії 60 хвилин, швидкість перемішування 120 об/хв. (Re=600).

Автором були виявлені фізико-хімічні особливості взаємодії нітратно-кислотної витяжки з карбомідом пов`язані з високим вмістом нітратних солей.

Визначені оптимальні патаметри процесу амонізації розчину твердих NPCa-добрив (Т=358 К, pH=7,5), які дозволяють запобігти ретроградації фосфорного ангідриду і збільшити вміст засвоюваної форми P_2O_5 та CaO (3,56-4,32)% мас. Та (5,82-6,8)% мас. у продукті, відповідно.

У четвертому розділі автор розробила математичну модель процесу взаємодії карбаміду з нітратно-кислотною витяжкою, що дозволяє розрахувати технологічні параметри процесу і хімічний реактор в залежності від заданої продуктивності та властивостей розчина. Визначена область протікання процесу, знайдені константи швидкості процесу та енергії активації, що підтверджує залежність швидкості процесу від процесів масообміну.

На підстані теоретичних та експериментальних досліджень автором у п`ятому розділі була розроблена принципова схема отримання комплексних NPCa-добрив, яка складається з наступних стадій: розкладання фосфоровмісної сировини з низьким вмістом фосфору (V) оксиду; фільтрації нітратно-кислотної витяжки від нерозчинного залишку; змішування нітратно-кислотної витяжки з карбамідом; розділення суспензії, що утворилась, на тверду та рідку фази; сушка твердої фази та пакування готового продукту; нейтралізація рідкої фази з отриманням рідинного добрива.

Проведені розрахунки матеріального балансу запропонованої технології NPCa-добрива.

При проведені вегетаційного досліду встановлено біологічну ефективність нових видів NPCa-добрив на врожайність сільскогосподарських культур (збільшено врожайность зеленої маси редису на 12-30%).

На основі техніко-економічних розрахунків автором дисертаційної роботи був розрахован прибуток від впровадженя технології виробництва комплексних NPCa-добрив (790,04 тис. грн. на рік). Срок окупності дорівнює менш ніж один рік.

Дисертація написана технічно грамотною мовою. Робота оформлена відповідно до діючих вимог, охайно, містить багато рисунків і таблиць. Результати досліджень викладені в логічній послідовності і досить повно. Висновки дисертації є обгрунтованими і відповідають виконаним дослідженням.

Повнота викладу основних результатів досліджень в опублікованих працях та оцінка змісту автореферату.

За результатами роботи здобувачем опубліковано 29 друкованих праць, які відображають основні наукові результати серед них: 8 статей у науково фахових виданнях України, 2 статті у іноземних періодичних фахових виданнях, 3 патенти України на корисну модель та 16 тез доповідей на науково-технічних конференціях.

Автореферат є стислим викладом основних наукових положень і досить повно відображає суть дисертації.

Зауваження до дисертації:

1. В авторефераті та в дисертаційній роботі в розділі «Апробація результатів дисертації» (с. 3 та с. 7 відповідно) відсутня інформація про доповідь автора дисертації на VII Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (м. Дніпропетровськ, 2015 р.), хоча в дисертації с. 160-162 (додаток В3) є виписка з рішення оргкомітету конференції про доповідь молодшого накового спідробітника кафедри хімічної технології неорганічних речовин, каталізу та екології НТУ «ХПІ» Вецнер Ю.І.

2. На с. 51 дисертаційної роботи наведено три рівняння (2.33-2.35), але не має пояснень, які параметри входять до цих рівняннь. Що таке lgЇ, D, K, K_1,K_2,K_3? Чи були вони розраховані?

3. При визначені впливу температури процесу взаємодії карбаміду з нітратно-кислотною витяжкою на ступень перетворення $Ca(NO_3)_2$ у тверду фазу автором була вибрана оптимальна тепмература процесу 358К (ступінь перетворення дорівнює 43,9% с.54, табл. 3.1), хоча при температурі 373К вона становить 48,18%.

4. На с. 54 автор стверджує: «… що ступінь перетворення $Ca(NO_3)_2$ зростає з підвищенням температури, яке пов`язано зі збільшенням pH середовища з (- 0,8) до 3,2», чому перед значенням pH стоїть знак «мінус».

5. У розділі 3 дисертаційної роботи, іноді, дублюються результати експериментальних данних, наведених в таблицях та рисунках, наприклад, с. 63 табл. 3.9. та рис. 3.6, с. 65 табл. 3.10 та рис. 3.8, с. 66 табл. 3.9 та рис. 3.11.

6. В тексті дисертаційної роботи зустрічаються орфографічні помилки, наприклад с. 20, 25, 30, 94. На с. 64 (рис. 3.7) відсутня підрисуночна підпис до кривих 1, 2, 3.

7. В авторефераті (с. 9) та в дисертаційній роботі (с. 87) наведені рівняння плавління солі $CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4$ (рівніння 3.1-3.3). Не зовсім зрозуміло, чому по рівнянню 3.1 утворюється метафосфорна кислота? Куди вона потім зникає? Звідкіля в рівнянні 3.2 зв`явилася вже ортофосфорна кислота?

8. Автор в роботі стверджує с. 116: «При беспосередньому виготовленні комплексних NPCa-добрив не встає питання очищення газової фази, рідких та твердих відходів, оскільки за запропонованою на рис. 5.3 схемі (с.114) не утворюється ніяких рідких або твердих відходів…», хоча при фільтрувані з фільтру Ф1 виводиться осад SiO_2. Не зрозуміло, скільки його утворюється та куди автор пропонує його подіти у рамках промислового виробництва?

9. При розрахунку техніко-економічих показників виробництва комплексних NPCa-добрив (розділ 5, с.127) відсутній розрахунок терміну окупності.

Висновок. В цілому дисертаційна робота Вецнер Ю.І. слід вважати завершиним науковим дослідженням, в якому досить повно вирішені поставлені задачі. Зроблені зауваження носять дискусійний характер, не знижують наукової та практичної цінності виконаних досліджень і не спростовують основних висновків дисертаційної роботи, а також не впливають на її загальну позитивну оцінку.

Вважаю, що за актуальністю теми, науковою новизною, сучасним науковим рівнем досліджень, достовірністю, практичною цінністю, оформленням та представленими результатами дисертація Вецнер Ю.І. задовольняє вимогам ДАК

України щодо кандидатських дисертацій. Робота підповідає пп. 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання, старшого наукового співробітника». Підставою для цього є одержані автором нові науково обгрунтовані результати, які у сукупності дозволяють вирішити науково-технічну задачу, що полягає у розробці енерго- і ресурсозберігаючої технології комплексного NPCa-добрива з мікроелементами із застосуванням карбаміду та фосфоритів з низьким вмістом фосфору (V) оксиду.

На основі вище викладеного вважаю, до дисертант заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин.

Офіційний опонент, кандидат технічних наук,
доцент кафедри технології неорганічних
речовин та екології Державного вищого
навчального закладу «Український
державний хіміко-технологічний університет» Макарченко Н.П.

Підпис доцента Макарченко Н.П. завіряю
вчений секретар, к.х.н., доцент Охтіна О.В.