

ВІДГУК

офіційного опонента доктора технічних наук, доцента Рищенка Ігоря Михайловича на дисертаційну роботу Крикливого Ростислава Дмитровича «Теоретичні та технологічні основи переробки фосфатних руд природним газом та сумішами хлоралканів», що подана на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин.

1. Актуальність дисертаційної роботи. Перспективність використання вітчизняних забалансових фосфоритів зумовлена можливістю зменшення імпорту і розширенням власної сировинної бази, невисокою вартістю сировини, її доступністю, а також можливістю утворення, як побічних продуктів в процесі переробки, корисних глинистих мінералів.

Відсутність високоякісної вітчизняної сировини спонукає до пошуків шляхів розв'язання проблеми одержання фосфоровмісних продуктів із залученням нетрадиційних джерел сировини. Перспективним джерелом забезпечення України фосфатною сировиною є власні родовища фосфоритів та апатитів, у розвіданих запасах яких міститься близько 3,9 млрд. т P_2O_5 . Проте, вітчизняні фосфатні руди характеризуються низьким вмістом P_2O_5 (4-10%) та наявністю значної кількості карбонатних, силікатних, глинистих та інших домішок. Такі руди відносяться до забалансових. Наявність породоутворюючих мінералів у вітчизняних рудах ускладнює екстракційну та електротермічну переробку сировини, погіршує техніко-економічні показники, веде до утворення побічних продуктів та забруднення довкілля.

Таким чином, можна стверджувати, що розробка ефективної технології перероблення фосфатних руд газовими відновниками в присутності добавок елементного хлору є своєчасним і актуальним завданням, вирішення якого гарантує не лише ресурсо- і енергозбереження, а й забезпечення України конкурентоспроможними продуктами, чому й присвячується дисертаційна

Одержано до відправки
26.10.2014
канцелярія

робота.

2. Ступінь обґрунтованості, достовірності наукових положень, висновків, рекомендацій. Наукові положення, теоретичні висновки та практичні рекомендації в дисертаційній роботі є достатніми і належним чином обґрунтованими. Ключовою проблемою, яка аналізується та досліджується в дисертації, є розробка теоретичних основ і технологічних параметрів низькотемпературної відгонки фосфору з фосфатної сировини з вирішенням питань комплексного використання сировинних ресурсів, зокрема, забалансових.

Слід зауважити, що ця проблема в повній мірі знайшла своє вирішення в дисертаційній роботі. Положення дисертації ґрунтуються на аналізі значного масиву сучасних публікацій та на проведених здобувачем необхідних теоретичних та значного об'єму експериментальних досліджень. Дослідження в роботі проводились згідно методик, приведених в дисертації, із застосуванням сучасних методів контролю та з допомогою сучасного обладнання, а результати досліджень інтерпретуються із використанням системного науково обґрунтованого аналізу. В процесі детального аналізу дисертаційної роботи та автореферату не виявлено висновків та тверджень, що викликають сумніви.

Таким чином, ступінь обґрунтованості, достовірність наукових положень, розроблених автором, висновків та рекомендацій не викликає сумнівів.

3. Наукова новизна одержаних результатів. В дисертаційній роботі Крикливого Р.Д. розвинуто теоретичні та технологічні основи переробки фосфатних руд. Наукові висновки дисертації ґрунтуються на викладених в розділах 10 - 4 теоретичних та експериментальних даних. Після аналізу матеріалів дисертації можна відмітити новизну таких результатів:

- одержано теоретичні закономірності і кількісні залежності відновлення трикальційфосфату в присутності домішок кальцій карбонату, а також встановлено кінетичні характеристики цього процесу;

- встановлено причини сповільнення відгонки фосфору при наявності домішок кальцій карбонату і розраховано термодинамічні параметри висококоординованих кальцієвмісних фосфатів;
- вперше встановлено збільшення швидкості відгонки фосфору за рахунок ізоляції CaO від відновленого фосфору через хлорпохідні продукти, що дає змогу здійснити технологічні операції порівняно в низькому температурному інтервалі з використанням існуючого технологічного обладнання;
- вперше на основі термодинамічних розрахунків, експериментальних досліджень *визначено* найбільш ефективні фізико-хімічні умови і технологічні параметри розкладу фосфатної сировини з одержанням фосфор(V) оксохлориду і фосфатної кислоти із застосуванням тетрахлорометану і карбон(IV) оксохлориду;
- встановлено кінетичні характеристики розкладу трикальційфосфату та Незвиського фосфориту тетрахлорометаном і карбон(IV) оксохлоридом, які дозволяють оптимізувати процес переробки фосфатної сировини.

4. Практична цінність дисертації. На підставі встановлених закономірностей досягнуті певні практичні результати, а саме одержані результати передано для впровадження у виробництво ДП «Сумський державний науково – дослідний інститут мінеральних добрив та пігментів», що підтверджено відповідним актам, захищено 5 патентами України на корисні моделі та впроваджено у навчальний процес ВДПУ імені Михайла Коцюбинського.

5. Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях.

Результати основних наукових досягнень, здобутих в процесі виконання дисертаційної роботи, опубліковані автором у 19 наукових працях, серед яких 7 статей у виданнях, віднесених переліком ДАК України до фахових, з них одна входить в наукометричну базу даних *Scopus*, 7 тез конференцій та 5 патентів України на корисну модель.

6. Щодо завершеності дисертації в цілому, то можна відмітити, що дисертація є завершеною науковою роботою, яка складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел, що містить 146 найменувань та 4 додатків.

Вступ вміщує актуальність, наукову новизну та основні завдання, які поставив дисертант для досягнення мети у дисертаційній роботі, а їх виконання та результати описані в подальших розділах.

В першому розділі представлено аналіз літературних джерел, який вказує на перспективи розвитку фосфорних технологій. Розглянуто теоретичні основи існуючих методів, зроблено критичний аналіз теоретичних основ та механізму одержання фосфору з фосфатів.

Також в розділі обґрунтовано та визначено основну мету дисертаційної роботи, наведено основні завдання, що необхідно було вирішити для її досягнення.

Другий розділ включає алгоритм послідовності проведення теоретичних досліджень, що дозволяє в подальшому розробити теоретичні та методичні основи процесів переробки фосфатної сировини природним газом із сумішами хлоралканів.

Наведено основні сумарні реакції відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, представлена їх термодинамічна характеристика, наведено рівняння констант рівноваги. Описано основні стадії розкладу трикальційфосфату, розглянута можливість протікання вторинних процесів.

Третій розділ дисертації містить методи та методики фізико-хімічних досліджень, опис експериментальних установок та результати експериментів. Досліджено вплив основних параметрів процесу на швидкість хімічного перетворення. Здійснено порівняння одержаних даних з діаграмою фазового стану, на основі чого визначено підвищення термічної стійкості і сповільнення фосфороутворення при підвищенні основності фосфатів.

Проведено теоретичні та експериментальні дослідження з відгонки фосфору тетрахлорметаном та карбон(IV) оксохлоридом. Дослідження

проведені як з чистим трикальційфосфатом так і з природними фосфоритами, встановлені закономірності перетворень.

Проведено кінетичний аналіз експериментальних даних розкладу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, розраховані константи швидкостей при різних температурах.

На основі експериментальних досліджень визначено певні закономірності щодо ефективності хлоруючої здатності тетрахлорометану і карбон(IV) оксохлориду

У четвертому розділі викладено основні техніко - економічні рішення одержання фосфорної кислоти із Незвиських фосфоритів та фосфоритів Каратау. Принципові технологічні схеми є подібними та передбачають використання типового для фосфорної промисловості обладнання. Удосконалення технологічної схеми полягає у тому, що газові відходи, які спалюють в традиційній технології, використовують як вторинний відновник.

7. Оформлення дисертації відповідає вимогам ДСТУ 3008-95 “Документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура і правила оформлення” та вимогам ВАК України, висвітленими у Бюлетені ВАК України за №2, 2000 року та у Бюлетені ВАК за №9–10 2011 року.

8. Зауваження до дисертаційної роботи та автореферату

1. В розділі «Характеристика запасів фосфатної сировини родовищ України» не має а ні якої інформації щодо Новоамвросіївського родовища Федорівської гряди, запаси P_2O_5 якого містять приблизно 550 млн.т.

2. У розділі 1 (стор. 25) таблиця 1.1 наведено застарілі дані. Відсутні дані про Карпівське родовище жовнових фосфоритів.

3. Список використаних джерел інформації дуже застарілий (більшість джерел датовані 60- 70 роками минулого століття). Відсоток посилань на літературу останніх років (2010 - 2017) складає всього 5 відсотків (7 джерел з 146).

4. Збідненим є аналіз наукових шкіл України, що працювали і працюють з фосфоровмісною сировиною нашої держави (Одеська – проф. Ерайзер Л.М., Харківська – проф. Савенков А.С.). Тільки школа Савенкова А.С. за останні сім років, працюючи над переробкою місцевих руд і концентратів з низьким вмістом фосфору(V) оксиду в мінеральні добрива опублікувала більш 20 статей у фахових виданнях, отримала 7 патентів України на винахід, захистила докторську та кандидатську дисертації. На ці школи зовсім немає посилань. Чому ?

5. Для досягнення зазначеної в дисертаційній роботі мети автору було необхідно вирішити завдань в кількості 7. Висновків же і в авторефераті і в дисертації зроблено 8. Бачу в цьому деяку неузгодженість.

6. Стосовно таблиці 1.2 роботи «Хімічний склад фосфатної сировини України». Її вміст не є порушкою пошукувача, ця інформація відома, а посилання на первинні джерела відсутні. Це не зовсім коректно, бо автор роботи мав право тільки на аналіз даних таблиці.

7. Не зрозуміла узгодженість термодинамічних рівнянь 2.8 – 2.10, бо розмірність ентальпії та енергії Гіббса має місце в кДж/моль, а ентропії – Дж/моль·К.

8. Із тексту дисертаційної роботи не зрозуміло, що найбільш вигідними реакціями відновлення фосфору із фосфатних систем є реакції 2.1 та 2.4. Тому чому тільки для цих реакцій виведені рівняння констант рівноваги (2.24 та 2.25) ? Також є запитання – чому рівняння виведені «нами», а не особисто пошукувачем ?

9. Із роботи не зрозуміло, яким чином в рівнянні 3.1 знайдений коефіцієнт перерахунку на P_2O_5 , що складає виключно 0,0003086, а в рівнянні 3.2 – коефіцієнт перерахунку на елементарний фосфор (0,0001347 - відповідно).

10. У балансових розрахунках стор. 133 – 134 (табл. 4.6 – 4.7) не врахований надлишок теплоти екзоефектів реакцій.

11. Стор. 60, дані таблиці 2.2 (Зміна ентальпії відновлення $Ca_3(PO_4)_2$ газовими відновниками в присутності хлору (реакції 2.6, 2.7 та 2.12) не

узгоджуються з даними додатку А (реакції 2.6, 2.7 та 2.12 стор. 154)). У додатку температури зміщені на 100 °.

12. Ортофосфорна кислота – найважливіший продукт цього дисертаційного дослідження. В тексті роботи наведено більш ніж вісімдесят рівнянь реакцій, що підтверджують перебіг технологічних процесів на всіх його стадіях. Зазначена кислота як реагент, тобто продукт реакції, зустрічається тільки в одному рівнянні 3.4 на стор. 96. Чому так ?

Вказані зауваження, в основному, носять дискусійний або рекомендаційний характер, направлені на вдосконалення подальшої роботи пошукувача і не знижують значущості та позитивної оцінки роботи в цілому.

9. Рекомендації щодо використання одержаних результатів.

Результати досліджень щодо технологій переробки фосфатних руд пропоную передати в Міністерство промислової політики, Міністерство екології та природних ресурсів України з ціллю впровадження, що дозволить збільшити кількість переробленої вітчизняної фосфатної сировини і забезпечити відповідний рівень екологічної безпеки України.

10. Висновки. Приведені вище зауваження не впливають на обґрунтованість наукових положень та висновків дисертації і не знижують наукової новизни одержаних результатів. Дисертація Крикливого Ростислава Дмитровича є завершеною науковою працею, основні положення якої не викликають заперечень і відповідає паспорту спеціальності 05.17.01 – технологія неорганічних речовин. Основні положення дисертаційної роботи вдало відображені в авторефераті.

В цілому дисертаційна робота за актуальністю, новизною отриманих результатів, їх достовірності та практичної значимості відповідає спеціальності 05.17.01 – технологія неорганічних речовин і п. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р №567, а здобувач Крикливий Ростислав Дмитрович заслуговує присудження наукового

ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 – технологія неорганічних речовин.

Офіційний опонент:

доктор технічних наук, доцент, професор
кафедри загальної та неорганічної хімії
Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут»

Рищенко І.М.

Лідер проф. Рищенко І.М.

засвідчує

Професор І.М. Рищенко



26.12.17